

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie
Studijní obor: Chemie v přírodních vědách



Kateřina Jurková

Spektroskopie a spektroeлектроchemie MoS₂
Spectroscopy and spectroelectrochemistry of MoS₂

Bakalářská práce

Školitel:

RNDr. Ing. Martin Kalbáč, Ph. D.

Konzultant:

Doc. RNDr. Ivan Němec, PhD.

Praha, 2014

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, dne 29. 8. 2014

Podpis

Abstrakt:

Tato práce se zabývá studiem vrstev MoS₂ připravených mechanickou exfoliací. Vrstvy byly detekovány pomocí optické mikroskopie a pomocí AFM byl určen jejich počet. Vrstvy byly charakterizovány pomocí Ramanovy spektroskopie s různými excitačními vlnovými délkami. Dále byla sestrojena spektro-elektrochemická cela pro vzorek tvořený vrstvou MoS₂ a dvěma vrstvami grafenu o různém izotopovém složení a provedeno měření Ramanových spekter při napětí 0,0 V až 0,9 V. Ve spektru grafenu byl pozorován větší posun G módu na vrstvách s MoS₂ než na vrstvách grafenu.

Klíčová slova: MoS₂, grafen, Raman, spektroskopie, spektroelektrochemie

Abstract:

This work deals with studies MoS₂ layers prepared by mechanical exfoliation was detected by optical microscopy and the number of layers was determined from AFM measurement. The layers were characterized by Raman spectroscopy in various wavelengths. A spectroelectrochemical cell for the sandwich sample consisting of a MoS₂ layer and two layers of graphene with various isotope composition and Raman spectra measurements were performed at voltages from 0.0 V to 0.9 V. A larger shift of the G band of graphene was observed on the layers containing MoS₂ than on layers consisting just from graphene layers.

Keywords: MoS₂, graphene, Raman, spectroscopy, spectroelectrochemistry

Poděkování:

Ráda bych poděkovala RNDr. Ing. Martinu Kalbáčovi za uvedení do problematiky, trpělivost a důvěru, Doc. RNDr. Ivanu Němcovi, PhD. za dobrou radu, Mgr. Otakaru Frankovi, PhD. za uvedení do problematiky a pomoc s AFM měřeními, Mgr. Václavu Valešovi za obětavou revizi textu a PhD. Saře Da Costa za pomoc s měřením Ramanových spekter v různých vlnových délkách. Dík za vytvoření přátelské atmosféry, ochotu poradit a pomoci patří všem výše zmíněným stejně jako ostatním kolegům a kolegyním v laboratoři.

Obsah

1. Úvod	7
2. Teoretická část	8
2.1. Obecné teorie a metody	8
2.1.1. Od krystalové k reciproké mřížce	8
2.1.2. Vibrace mřížky	9
2.1.3. Ramanova spektroskopie	10
2.1.4. Mikroskopie atomárních sil	11
2.1.5. Spektroelektrochemie	11
2.2. Vlastnosti a příprava MoS ₂	12
2.2.1. MoS ₂	12
2.2.2. Elektronová struktura, absorpance a fotoluminiscence	12
2.2.3. Krystalová struktura a Ramanova spektroskopie	13
2.2.4. Příprava monovrstvy	16
2.3. Vlastnosti a příprava grafenu	17
2.3.1. Grafen	17
2.3.2. Elektronová a krystalová struktura	17
2.3.3. Ramanova spektroskopie	18
2.3.4. Příprava grafenu a jeho transfer	19
2.4. Dopování	21
2.4.1. Dopování grafenu	21
2.4.2. Dopování MoS ₂	22
3. Experimentální část	23
3.1. Seznam chemikálií	23
3.2. Příprava vzorku a průběh měření	24
3.2.1. Exfoliace	24
3.2.2. Měření AFM	24
3.2.3. Měření Ramanových spekter	24
3.2.3.1. Měření Ramanových spekter MoS ₂ excitovaných různými vlnovými délkami	26

3.2.4. Spektroelektrochemie	27
4. Výsledky a diskuze	28
4.1. Optická mikroskopie a AFM	28
4.2. Ramanova spektra MoS ₂	31
4.2.1. Spektra pro excitační vlnovou délku 514 nm	31
4.2.2. Spektra pro excitační vlnovou délku 633 nm	32
4.2.3. Spektra MoS ₂ excitovaná různými vlnovými délkami	34
4.3. Spektroelektrochemie	38
5. Závěr	45
Seznam použité literatury	46
Seznam zkratk	49

1. Úvod

Stále se zvyšující požadavky na rychlost a výkon elektronických zařízení si žádají vývoj nových technologií a použití nových materiálů. Vhodným materiálem by mohl být grafen, který má řadu zajímavých vlastností – např. je velmi pevný, má vysokou elektrickou a tepelnou vodivost, vykazuje balistický transport elektronů. Samotný grafen se příliš nehodí na výrobu tranzistorů, protože má nulovou šířku zakázaného pásu. Větší naději na využití má však řada jiných dvourozměrných materiálů, zejména dichalkogenidů, mezi které patří i MoS_2 . Dříve než tyto materiály najdou uplatnění v praxi, je nutné detailně porozumět jejich elektronové struktuře. O té vypovídají do značné míry spektroskopická a spektroeletrochemická měření.

Jako vhodná metoda pro výzkum grafenu i MoS_2 se jeví zejména Ramanova spektroskopie. To je také jeden z důvodů, proč je výzkumu Ramanových spekter zmíněných materiálů věnováno mnoho pozornosti.

Vlastnosti těchto materiálů jsou silně závislé na počtu vrstev jimiž jsou tvořeny, proto je v první řadě třeba určit právě tloušťku, a tím i počet vrstev [1]. K jejich identifikaci lze využít optickou mikroskopii, AFM (atomic force microscopy) a Ramanovu spektroskopii.

Cílem této práce je příprava jedno a vícevrstevného MoS_2 pomocí mechanické exfoliace, charakterizace takto připraveného materiálu využitím AFM a spektroskopických a spektroeletrochemických metod. Tato práce si rovněž klade za cíl studium interakcí vrstev MoS_2 s grafenem.

2. Teoretická část

2.1. Obecné teorie a metody

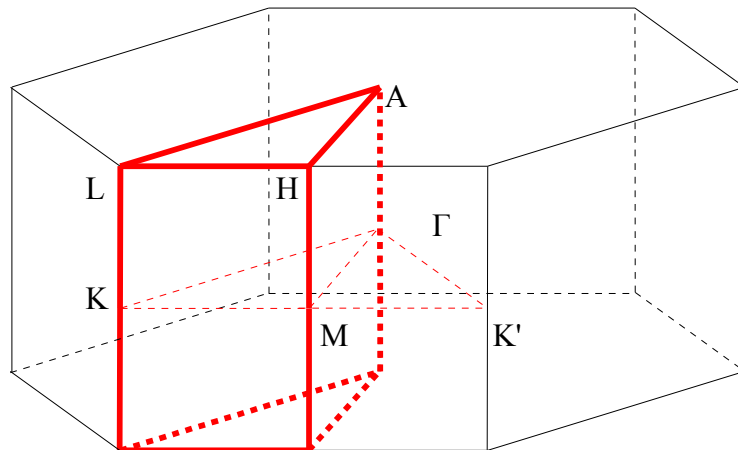
Mnoho vlastností MoS_2 a grafenu vychází z dějů odehrávajících se v jejich elektronové struktuře, kterou je možné znázornit pomocí pásové struktury. Pásová struktura souvisí s krystalovou symetrií, proto je část teoretického úvodu věnována stručnému vysvětlení jejich vztahu.

2.1.1. Od krystalové k reciproké mřížce

Pro vysvětlení některých fyzikálních vlastností je vhodné zavést pojem reciproké mřížky. Reciproká mříž je abstraktní prostorová konstrukce zavedená pro geometrickou interpretaci difrakce.

Orientaci mřížkových rovin krystalu v prostoru je možné charakterizovat pomocí jejich normál. Délky těchto normál se volí tak, že jsou rovny reciprokým hodnotám mezivinných vzdáleností. Koncové body normál vynášené od společného počátku vytvoří uzly reciproké mřížky.

Sestrojením Wignerovy-Seitzovy buňky v reciprokém prostoru se získá první Brillouinova zóna. V této zóně je několik významných bodů, které se používají pro konstrukci pásové struktury materiálu. Oba použité materiály (MoS_2 a grafen) krystalizují v hexagonální krystalové mřížce a také jejich reciproká mřížka je hexagonální [2]–[5]. Význačné body této mřížky jsou Γ , K, K' a M (viz obr.). Bod Γ se nachází v prostředku šestiúhelníku. Body K a K' jsou dvěma vrcholy, které nejsou ekvivalentní. Bod M půlí vzdálenost mezi K a K'.



Obr. 1: Brillouinova zóna hexagonální mřížky s vyznačenými význačnými body K, M, K', Γ , L, H, a A a tučnými červenými čarami vyznačenou pásovou strukturou.

2.1.2 Vibrace mřížky

Atomy v mřížce vibrují okolo svých rovnovážných poloh [6]. Podobně jako elektromagnetická energie je i energie kmitů mřížky kvantována. Jejím kvantem je fonon. Fonony je možné rozdělit na optické a akustické.

Pokud primitivní buňka krystalu obsahuje p atomů, existuje $3p$ větví a to 3 akustické a $(3p - 3)$ optických. Počty větví vyplývají z počtu stupňů volnosti. Každý atom má 3 stupně volnosti. Pokud má krystal N primitivních buněk, potom je celkem v krystalu pN atomů a počet stupňů volnosti je $3pN$. Akustické větve mají $3N$ stupňů volnosti z celkového počtu $3pN$, $(3p - 3)N$ stupňů volnosti připadá na optické větve.

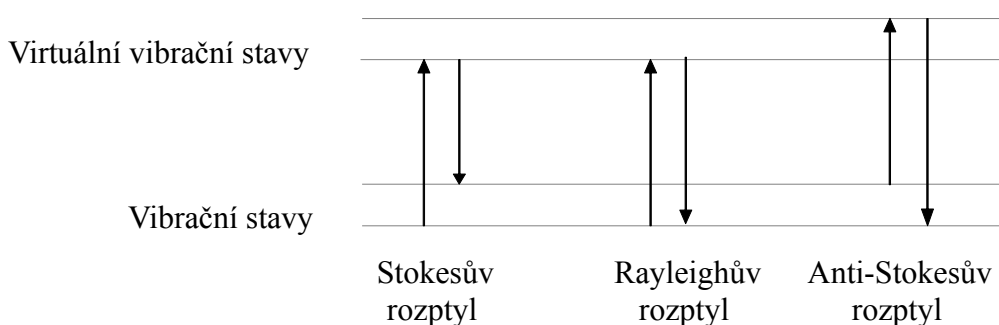
Každá optická i akustická větev má dva módy – podélný (longitudinální) a příčný (transversální). Větve se pak označují jen počátečními písmeny, např. TO pro transversální optickou, LA pro longitudinální akustickou atp.

2.1.3. Ramanova spektroskopie

Jednou z nejvhodnějších metod pro výzkum MoS_2 a grafenu je Ramanova spektroskopie. Je to nedestruktivní metoda a ze spektra je možné získat informace o některých optických a elektrických vlastnostech materiálu.

Ozářením vzorku monochromatickým světlem dojde k interakci fotonu s elektronem. Tato interakce má za následek vznik páru elektron–díra. Při následné relaxaci se excitovaný elektron vrátí na původní hladinu a vyzáří se foton se stejnou energií jako měl původní. Tento jev se nazývá Rayleighův rozptyl. Pár elektron–díra může interagovat s fononem mřížky, což má za následek ztrátu nebo příjem energie. Foton vyzářený při relaxaci pak má odlišnou energii než foton, který elektron excitoval. Změna energie mezi původním stavem a tímto novým stavem vede ke změně frekvence (a tím i vlnočtu) emitovaného fotonu oproti frekvenci excitujícího fotonu. Pokud je konečná energetická hladina vyšší než byla původní hladina, výsledný foton během procesu ztratil energii a došlo ke Stokesově rozptylu. Pokud se naopak během procesu vyzářil foton s vyšší energií (elektron se nenacházel v základním stavu, ale během procesu do něj přešel), jedná se o Anti-Stokesův rozptyl.

V Ramanově spektroskopii jsou důležité zejména Stokesův a Anti-Stokesův rozptyl, které však mají mnohem menší intenzitu než rozptyl Rayleighův. Proto je třeba ze svazku světla odstínit původní složku světla laseru. Za běžných laboratorních podmínek je intenzivnější Stokesův rozptyl, protože základní hladina je více populovaná.



Obr. 2: Rozptyly v Ramanově spektroskopii.

2.1.4. Mikroskopie atomárních sil

Mikroskopie atomárních sil - AFM (Atomic Force Microscopy) – se uplatňuje při analýze povrchů pevných látek, neboť je její pomocí možné měřit např. tloušťku a adhezi vrstev na vzorku, deformaci vzorku atd. Metoda je založena na interakci hrotu s povrchem vzorku.

AFM může pracovat v kontaktním, bezkontaktním a poklepovém režimu. Při kontaktním režimu na hrot mikroskopu působí odpuzivá síla, neboť je přiblížen na vzdálenost menší než je vazebná vzdálenost. Tímto způsobem je možné měřit např. třecí síly. Nevýhodou je možná destrukce vzorku.

Při bezkontaktním režimu je hrot vzdálený od povrchu a působí na něj přitažlivá síla. V tomto režimu nedochází k destrukci vzorku, ale na druhou stranu je silová interakce velmi malá.

Při poklepovém režimu je hrot na krátkou chvíli přiblížen ke vzorku. Je v něm možné měření výšky vrstev, mechanických vlastností či adheze.

2.1.5. Spektroelektrochemie

Spektroelektrochemie je metoda kombinující spektroskopii a cyklickou voltametrii. V cyklické voltametrii se mění potenciál pracovní elektrody z jedné mezní hodnoty do druhé a zpět. Používá se tříelektrodové zapojení s referentní (stříbrnou), pomocnou (platinovou) a pracovní elektrodou (zlatou). V případě provedeného experimentu je pracovní elektrodou monovrstva MoS_2 překrytá dvěma vrstvami grafenu, přičemž každá vrstva grafenu je tvořena jiným izotopem uhlíku ($\text{MoS}_2/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$) a nebo dvojstva grafenu ($^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$). K nastavení požadovaného potenciálu se používá potenciostat. V spektroelektrochemii se z cyklické voltametrie využívá elektrodový systém k přivedení přesně definovaného potenciálu na vzorek.

2.2. Vlastnosti a příprava MoS₂

2.2.1 MoS₂

MoS₂ je vrstevnatý polovodivý materiál krystalizující v hexagonální soustavě [3]. Krystal je stálý, odolný vůči vysokým tlakům. Jeho vlastnosti se mění s počtem vrstev. V současné době je věnována pozornost studiu monovrstvy (SL, *1-layer*) MoS₂ a také vícevrstevnatému (ML, *multi-layer*) MoS₂. Vrstvy MoS₂ jsou zajímavé díky svým elektronickým a optickým vlastnostem, jako je např. silná fotoluminiscence, elektroluminiscence a laditelný zakázaný pás. SL MoS₂ má potenciální využití v oblasti elektroniky, zejména pro konstrukci FETů (Field Effect Transistor) a senzorů.

2.2.2 Elektronová struktura, absorpance a fotoluminiscence

Elektronová struktura a charakter zakázaného pásu jsou závislé na počtu vrstev [7]–[10]. Krystal MoS₂ je nepřímý polovodič typu n se zakázaným pásem o šířce 1,2 eV.

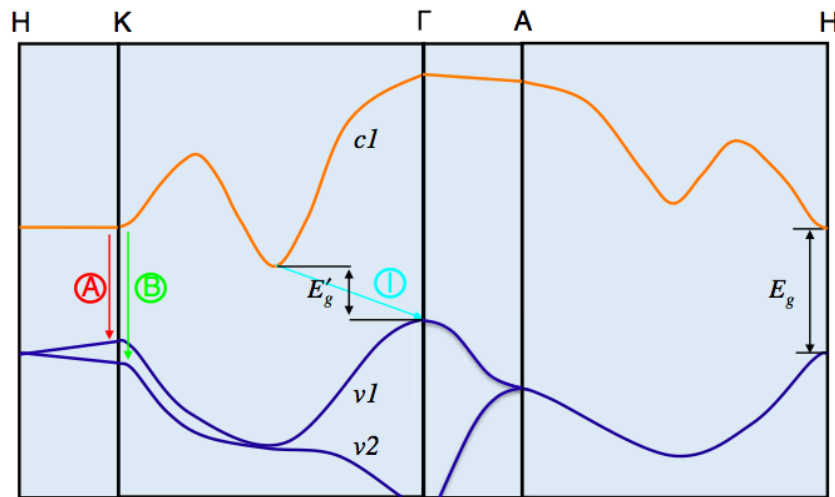
Elektronová struktura MoS₂ má původ v charakteru *d* orbitalu [10]. Stavby vodivostního pásu v bodě K Brillouinovy zóny se skládají zejména ze silně lokalizovaných *d* orbitalů na atomu molybdenu. Atomy molybdenu nejsou v kontaktu s atomy dalších vrstev, proto se elektronová struktura v blízkosti bodu K (s rostoucím počtem vrstev) téměř nemění. Stavby blízko Γ a blízko nepřímého pásu pochází z lineární kombinace *d* orbitalů molybdenu a *p_z* orbitalů síry, které podléhají silné mezivrstevné interakci a jejich energie jsou závislé na počtu vrstev. S klesajícím počtem vrstev se nepřímý pás rozšiřuje. Dvojvrstva (2L, *2-layer*) je nepřímý polovodič, monovrstva přímý.

S elektronovou strukturou souvisí absorpční a fotoluminiscenční vlastnosti [7], [10]. V absorpčním spektru MoS₂ pozorujeme 2 maxima – 1,85 eV (670 nm) a 1,98 eV (627 nm), které jsou málo závislé na tloušťce vrstvy.

Fotoluminiscence není v objemovém materiálu přítomná vůbec, což je důsledek toho, že MoS₂ je v objemovém materiálu nepřímý polovodič podobně jako křemík.

Monovrstva MoS₂ má jedno fotoluminiscenční maximum označené A, jehož energie 1,9 eV souhlasí s energií přímého přechodu [9]. Ve vícevrstvách se nejvyšší hladina valenčního pásu štěpí na dvě hladiny $v1$ a $v2$. Štěpení pásu má za následek dva přímé přechody A a B ve spektru vícevrstevného MoS₂. Maximum I náleží přechodu v nepřímém pásu.

Intenzita fotoluminiscence roste s klesajícím počtem vrstev a je nejvyšší pro monovrstvu.



Obr. 3: Zjednodušená elektronová struktura 1L MoS₂. $v1$ a $v2$ označují rozštěpené hladiny valenčního pásu, $c1$ je nejnižší hladina vodivostního pásu. Přechody A a B odpovídají luminiscenčním přechodům, I je nepřímý přechod. E_g je přímý zakázaný pás, E'_g nepřímý. Převzato z [9].

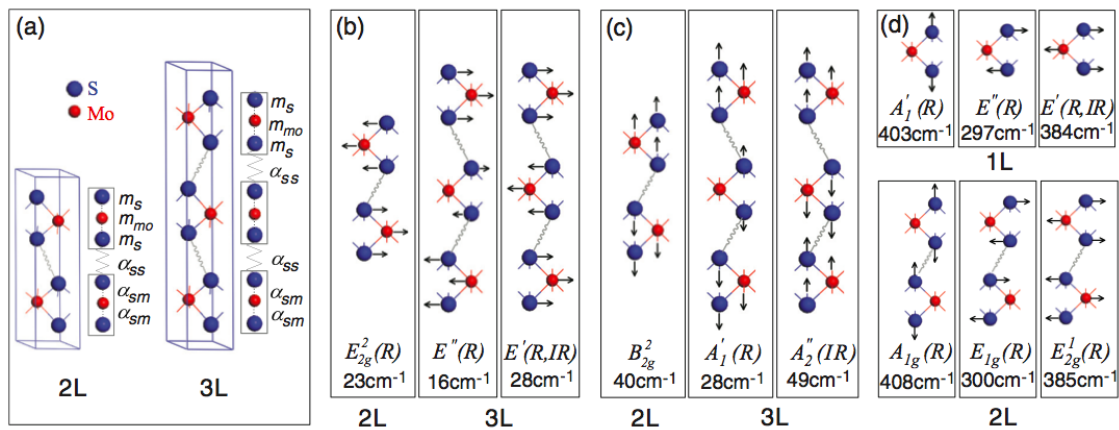
2.2.3. Krystalová struktura a Ramanova spektroskopie

MoS₂ náleží bodové grupě D_{6h} [3],[11]. Vrstvy v krystalu MoS₂ jsou mezi sebou vázány van der Waalsovými vazbami. Mo a S atomy jsou kovalentně spojeny do trojvrstvy s koordinací trigonálního prizmatu a efektivním koordinačním číslem 6 pro atomy molybdenu a 3 pro atomy síry [4].

Základní buňka monovrstvy 1L-MoS₂ obsahuje 3 atomy (2 atomy síry a 1 atom molybdenu), čemuž odpovídá 9 normálních vibrací a náleží do bodové grupy D_{3h} [5]. Fonony v okolí Γ můžeme rozepsat pomocí ireducibilních reprezentací jako $\Gamma = 2 A_2'' + A_1' + 2 E' + E''$. V Ramanově spektru jsou aktivní jen módy A_1' a E'' . Jelikož buňka nemá střed symetrie, mód E' je aktivní v Ramanově i v infračervené spektroskopii.

Základní buňka 2L-MoS₂ obsahuje 6 atomů – 4 atomy síry a 2 atomy molybdeny, čemuž odpovídá 18 normálních vibrací a náleží bodové grupě D_{6h}. Její reprezentaci můžeme rozepsat jako $\Gamma = A_{1g} + 2 A_{2u} + 2 B_{2g} + B_{1u} + E_{1g} + 2 E_{1u} + 2 E_{2g} + E_{2u}$. V Ramanově spektru jsou aktivní módy A_{1g}, E_{1g} a E_{2g}.

Obecně lze říci, že fragment tvořený lichým počtem vrstev náleží bodové grupě D_{3h} a fragment tvořený sudým počtem vrstev náleží bodové grupě D_{6h}. Jednotlivé vibrace jsou zobrazeny na obr. 4.



Obr. 4: Znázornění vibrací jednotlivých módů MoS₂. Převzato z [5].

K charakterizaci vrstev MoS₂ jsou nejčastěji používány lasery o excitační vlnové délce 514 nm ([3],[12],[13]), 633 nm ([14]–[16]) a 488 nm [1].

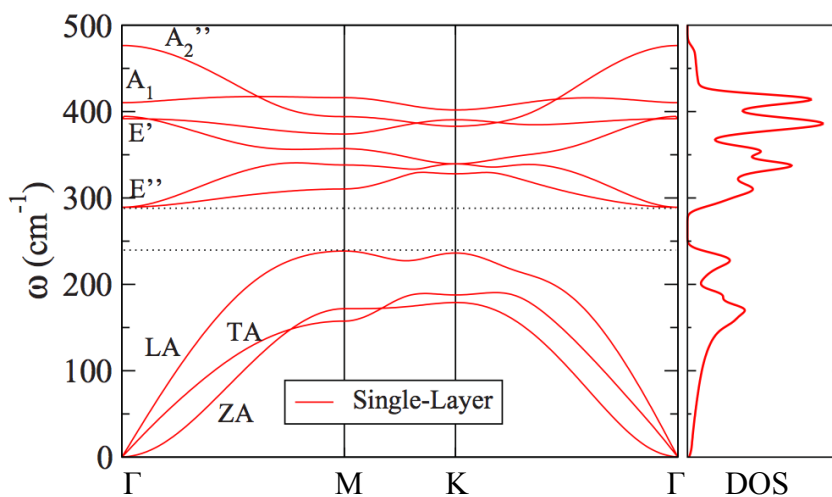
Hlavními Ramanovskými pásy jsou ve spektru měřeném při vlnové délce 514 nm pásy odpovídající vibraci v rovině (mód E_{2g}¹) a nad rovinu (A_{1g}) [3], [14], [15]. V krystalu MoS₂ byly naměřeny módy E_{2g}¹ a A_{1g} s polohami ve spektru 379,4~381,2 cm⁻¹ a 404,7~406,5 cm⁻¹ a jejich šířky v polovině maximální amplitudy (FWHM – *full width at half maximum*) byly 2,7 a 3,1 cm⁻¹ [3]. Vlnčet, amplituda a šířka obou viditelných módů jsou silně závislé na počtu vrstev. S jejich snižujícím se počtem dochází k červenému posunu až o ~4 cm⁻¹ pro A_{1g} a modrému posunu o ~2 cm⁻¹ pro E_{2g}¹ pro monovrstvu [12], [14]. Li Song-Lin et al. [13] také popisují metodu detekce počtu vrstev z poměru amplitud A_{1g} a módu SiO₂ (520 cm⁻¹), který je – na rozdíl od spekter krystalu – intenzivní ve spektru tenkých vrstev.

Ve spektru několika vrstev MoS₂ měřeném při excitační vlnové délce 633 nm je

patrné větší množství módů [14]. O původu některých z nich se stále spekuluje. Ve spektrální oblasti mezi 370 a 480 cm^{-1} lze najít navíc 4 módy. Při $\sim 377\text{ cm}^{-1}$ se objevuje ve spektru mód „c”, vycházející z módu E_{2g}^1 , který náleží TO větvi s konečným vlnovým vektorem blízko bodu Γ . Tento mód je někdy označován jako E_{1u}^2 , což je ale v rozporu s výsledky měření infračervené spektroskopie. Jeho poloha ve spektru nezáleží na počtu vrstev, avšak poměr ploch pod módy „c” a E_{2g}^1 roste s klesajícím počtem vrstev. mód „b” není patrný v nerezonančním Ramanově spektru. Tento mód vykazuje silnou disperzi doprovázející energii fotonu z laseru. Vlnčet $2LA(M)$ (450 cm^{-1}) a A_{2u} (466 cm^{-1}) je závislý na počtu vrstev. $2LA(M)$ je mód druhého řádu a pochází z procesu dvojité rezonance (*double resonance process*, dále DR proces) v bodě M Brillouinovy zóny [11].

Na rozdílnosti spekter jedné a více vrstev se podílejí van der Waalovy a Coulombovy interakce [12]. Se vzrůstajícím počtem vrstev dochází k modrému posunu E_{2g}^1 a A_{1g} , protože van der Waalovy interakce mezi vrstvami zvyšují efektivní sílu interakce působící na atomy.

Vliv Coulombových interakcí mezi atomy molybdenu se snižuje se zvyšujícím se počtem vrstev, což vede ke změkčování E_{2g}^1 módu s rostoucím počtem vrstev, protože tento mód umožňuje vibrace Mo atomů v rovině. A_{1g} mód umožňuje jen vibrace atomu síry ve směru kolmém na rovinu vrstvy. S klesajícím počtem vrstev (od n do 2) také roste FWHM A_{1g} módu na $\sim 5\text{ cm}^{-1}$, zatímco FWHM E_{2g}^1 zůstává konstantní [14].



Obr. 5: Pásová struktura fononů monovrstvy MoS_2 . Vpravo graf hustoty stavů (DOS, *density of states*). Převzato z [17].

2.2.4. Příprava monovrstvy

Monovrstvy MoS_2 se připravují mechanickou exfoliací, CVD (*chemical vapor deposition*, chemická depozice z plynné fáze), či interkalací Li (detailně popsaná v [3]).

Mechanickou exfoliací se dají připravit vrstvy z různých materiálů – grafitu (grafen), BN, MoS_2 , NbSe_2 [3]. Jde o mechanické “odloupnutí” vrstvy pomocí izolepy a její přenesení na substrát. Tímto způsobem je možné získat čisté 2D materiály s nízkým počtem defektů, které jsou stále při laboratorních podmínkách po dlouhou dobu. I proto se takto získané vrstvy často používají ke studiu vlastností materiálu.

Nedávno byla popsána i metoda CVD růstu filmů MoS_2 s nastavitelnou tloušťkou vloček a výbornými elektrickými vlastnostmi [18]. Jde o techniku depozice tenkého filmu pevné látky na substrátu z par pomocí chemické reakce. Jako reaktanty slouží MoO_3 a síra v práškové formě. Depozice se provádí přímo na Si/ SiO_2 substrát při $650\text{ }^\circ\text{C}$ v dusíkové atmosféře po dobu 15 min. Růst vrstvy je velmi závislý na ošetření substrátu před depozicí. Jako promotory se používají redukovaný grafen-oxid, draselná sůl perylen-3,4,9,10-tetrakarboxylové kyseliny, nebo dianhydrid perylen-3,4,9,10-tetrakarboxylové kyseliny, které vytvoří podklad podobný grafenu podporující růst vrstvy MoS_2 . Touto metodou je možné produkovat 1-2L vločky o velikosti až 2 mm.

Místo MoO_3 může být použit jako prekursor též film molybdenu. Molybden reaguje se sírou, přičemž tloušťka vrstvy molybdenu určuje výsledný počet vrstev MoS_2 . Alternativou je též termální dekompozice $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ v prostředí sirných par. CVD technologie mají naději na průmyslové využití.

2.3. Vlastnosti a příprava grafenu

2.3.1. Grafen

Grafen je vrstevnatý uhlíkatý nanomateriál krystalizující v hexagonální soustavě. Jeho vlastnosti se mění s počtem vrstev. Grafen má řadu zajímavých vlastností jako je balistický transport elektronů v p_z orbitalech uhlíkových atomů, vysoká termální a elektrická vodivost, transmitance 97,7 %, velký Youngův modul pružnosti atd. [19]

2.3.2. Elektronová a krystalová struktura

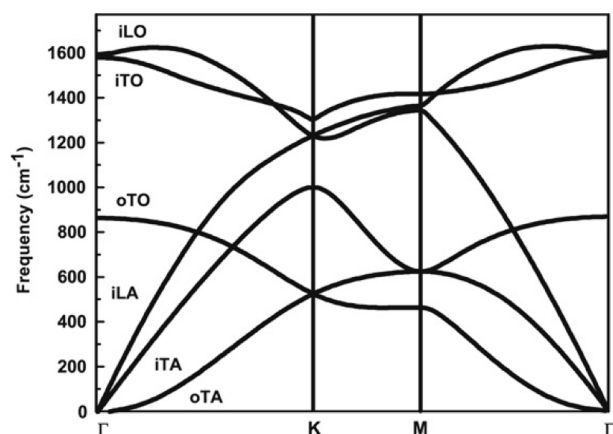
Grafen je polovodič s nulovou šířkou zakázaného pásu, což vychází z pásové struktury grafenu, kde se v bodě K Brillouinovy zóny setkávají valenční a vodivostní pás.

1L-grafen náleží bodové grupě D_{6h} a má v základní buňce 2 bazální atomy, z čehož plyne šest fononových módů – tři optické a tři akustické [2]. Jedna optická a jedna akustická vibrace je v rovině (*in-plane*), zbylé dvě optické a dvě akustické míří ven z roviny (*out-of-plane*). V grafenu jsou tedy módy LO, iTO, oTO, LA, iTA, oTA.

2L-grafen má v základní buňce 4 atomy a náleží bodové grupě D_{3d} . Vibrační módy 2L-grafenu mohou být získány kombinací vibrací dvou SL grafenů buď ve fázi nebo v protifázi. V okolí bodu Γ mají stejné vibrační módy jako v SL. E_{2g} a A_{2u} jsou dvakrát degenerované.

Obecně lze říci, že sudý počet vrstev náleží bodové grupě D_{3d} a lichý D_{6h} . Grafit náleží D_{3d} .

Pro potřeby této práce je důležité porozumění zejména procesům probíhajícím v 1L-grafenové vrstvě.



Obr. 6: Pásová struktura fononů 1L grafenu. Převzato z [20].

2.3.3. Ramanova spektroskopie grafenu

Ve spektru grafenu můžeme při excitaci laserem o vlnové délce 514 nm najít čtyři módy G (1582 cm^{-1}), G' (2700 cm^{-1}), D (1350 cm^{-1}) a D' (1620 cm^{-1}) [2].

Vznik G módu má spojitost s fononovými módy iTO a LO a je jediný, který pochází z Ramanova rozptylu prvního řádu.

Módy G', D a D' ve spektru pochází z DR procesu (procesu dvojité rezonance). V tomto procesu nejprve elektron s vlnovým vektorem \mathbf{k} kolem bodu K (také označovaný jako Diracův bod) absorbuje foton o energii E_{laser} , poté je neelasticky rozptýlen fononem (v příp. G' módu) nebo elasticky defektem (D, D') o vlnovém vektoru \mathbf{q} a energii E_{fonon} do bodu náležejícího kruhu kolem K' s vlnovým vektorem $\mathbf{k}+\mathbf{q}$. Následně je elektron elasticky rozptýlen zpět do stavu K a emituje foton rekombinací s dírou.

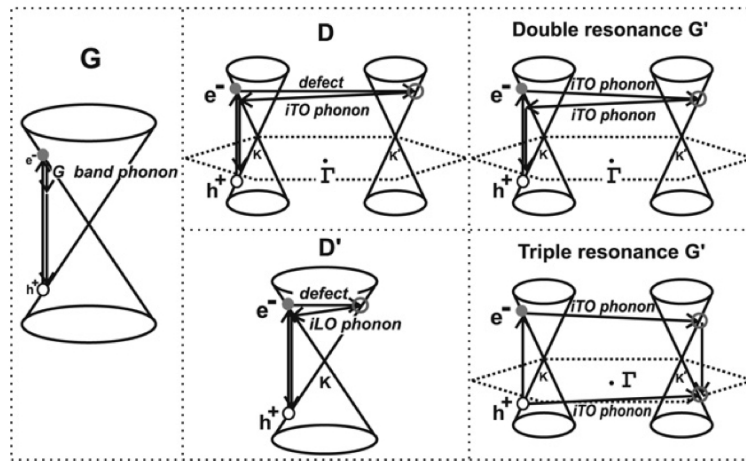
G' mód pochází z Ramanova rozptylu druhého řádu a zahrnuje dva iTO fonony blízko bodu K. Jeho vlnčet je zhruba dvakrát vyšší než vlnčet D módu a proto je někdy označován také jako 2D mód. Vlnčet G' módu se mění jako funkce energie budícího laseru – lineárně se zvyšuje se směrnici cca $100\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$. Interakce probíhá v okolí dvou bodů s vysokou symetrií K.

D mód také pochází z Ramanova rozptylu druhého řádu, zahrnuje jeden iTO fonon

a jeden defekt (poruchu). Podobně jako u G' se jeho frekvence lineárně zvyšuje jako funkce budicího laseru se směrnici cca $50 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$. Proces dvojité rezonance se skládá z jednoho elastického (defekt) a jednoho neelastického (emise, absorpce fononu) rozptylu.

D' mód je také buzen procesem dvojité rezonance a zahrnuje jeden $i\text{TO}$ fonon a jeden defekt, na rozdíl od D módu probíhá v okolí jen jednoho bodu K .

Pokud jsou valenční a vodivostní pásy téměř zrcadlové k sobě navzájem vzhledem k Fermiho hladině, dochází k procesu trojité rezonance, kdy je rozptýlena díra s vlnovým vektorem $+\mathbf{q}$ (elektron by byl s $-\mathbf{q}$). Tento jev je jedním z důvodů, proč je G' mód v monovrstvě intenzivnější než mód G .



Obř. 7: Přechody v okolí bodu K Brillouinovy zóny vedoucí ke vzniku módů v 1L grafenu. Převzato z [2].

2.3.4. Příprava grafenu a jeho transfer

Grafen byl poprvé připraven pomocí mechanické exfoliace [19]. Takto získané 2D krystaly mají vysokou strukturní a elektronickou kvalitu a v současné době je možné dosáhnout až milimetrového rozměru. Jde o metodu přípravy vzorků vhodných jen pro základní výzkum, z důvodu malých rozměrů připravených vrstev se tato metoda nehodí pro průmyslové využití.

Grafen se často připravuje pomocí CVD z CH_4 a H_2 . CVD metoda je zatím jediná mající šanci na využití v průmyslu, její nevýhodou je složitá kontrola reakčních podmínek. Kontrolovat je třeba teplotu, tlak, čas. V CVD procesu hrají roli konvekce

a diffuse, které mají různé zastoupení v různých částech reaktoru. U silnějšího okraje vrstvy je difuze pomalejší a způsobuje nerovnoměrnou depozici.

Reakce je katalyzována podložkou. Materiálem podložky je většinou kov, ve kterém se často může uhlík rozpouštět jako např. v niklu. Uhlík rozpuštěný v kovu během růstu vrstvy se s klesající teplotou znovu vylučuje na povrchu niklu pod vrstvou grafenu. Tento děj je nežádoucí, lze jej ovlivnit rychlostí chlazení.

Oproti tomu rozpustost uhlíku v mědi je zanedbatelná i při teplotě 1000 °C. Množství uhlíku, který se účastní absorpce a následné desorpce při chladnutí, není dostatečné k vytvoření souvislé vrstvy. Tento mechanismus je tedy snáze kontrolovatelný, neboť není třeba řídit teplotu chlazení. Nejvhodnější pro růst grafenu je měděná folie s velkými zrnky ($> 100 \mu\text{m}$). Ta zaručuje větší rovnost povrchu a zlepšuje uniformitu narostlého grafenu. Při růstu grafenu na měděné folii je třeba zamezit oxidaci mědi.

Transfer CVD grafenu se většinou provádí pomocí rozleptání podložky a přenesení grafenu rovnou na substrát nebo častěji přenesení pomocí media jako je např. poly(methyl-methakrylát) (PMMA) nebo termální páska [21]. Medium má ochrannou funkci. Při přenosu za pomoci PMMA je nejprve PMMA nanášeno na podložku s grafenem a rozprostřeno pomocí spin-coateru. Poté je kov rozpuštěn leptadlem a vrstva grafen-PMMA plave na hladině. Po promytí deionizovanou vodou je přenesena na SiO_2/Si destičku a PMMA je svrchu odstraněno pomocí par acetonu nebo jiného rozpouštědla.

2.4. Dopování

2.4.1. Dopování grafenu

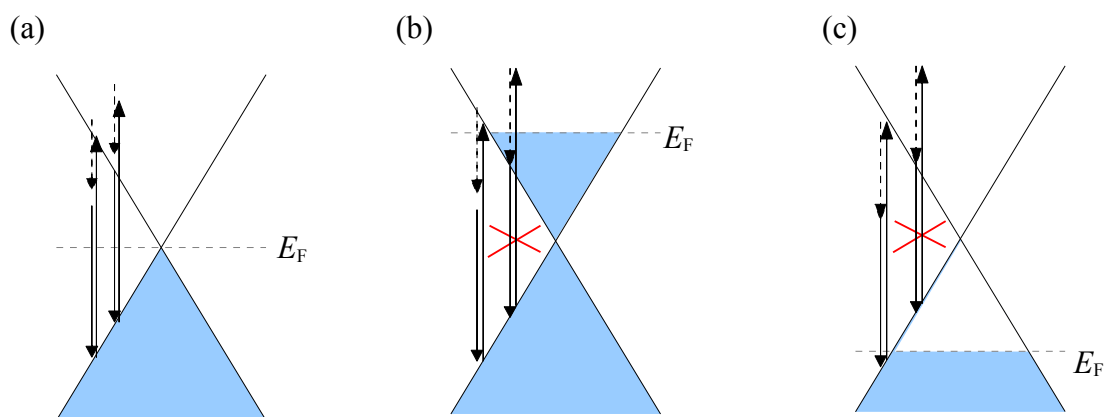
Vložení napětí na grafen vede k posunu Fermiho hladiny. Díky tomu dopování poskytuje jednoduchý způsob ovlivnění transportu a optických vlastností [22]. Se změnou Fermiho hladiny souvisí parametry módů grafenu v Ramanově spektru. Ramanovská spektra tak ukazují na míru dopování.

V nedopovaném stavu je Fermiho hladina v Diracově bodě a je povolený jen jediný stav. Dopování zlepšuje vodivost grafenu, neboť zvýšením nebo snížením Fermiho hladiny se může do přechodů zapojit více stavů.

Dopováním dochází ke změně FWHM, vlnočtu a amplitudy G módu [23],[24]. Změna FWHM a vlnočtu je zapříčiněna Kohnovou anomálií, která vede k zužování módu se vzrůstajícím dopováním a k jeho posunu k vyššímu vlnočtu. Vložení kladného potenciálu na vrstvu má za následek odebrání elektronů z protivazebných orbitalů grafenu, čímž se zvyšuje řád vazby a její energie a frekvence G módu roste. Vložení záporného potenciálu na vrstvu má za následek přidávání elektronů do protivazebných orbitalů grafenu, čímž se snižuje řád vazby a její energie klesá. Také frekvence G módu by měla klesat, což se však neděje, právě naopak. Avšak v záporném potenciálu není posun tak velký jako v kladném.

Mód G by měl být ve spektru nedopovaného grafenu intenzivnější než mód G', neboť pravděpodobnost procesu druhého řádu je obecně nižší než u procesu prvního řádu. Podle teorie kvantové interference je tomu ale naopak. Rezonanční procesy se vyruší a ke spektru přispívají jen nerezonanční stavy. Díky tomu je G mód málo intenzivní. Pokud je grafen nadopován, jeden z rezonančních procesů je zakázán a není vyrušen druhým rezonančním procesem. Ten pak může přispívat ke spektru. S rostoucím dopováním je pak pozorovatelný nárůst amplitudy G módu.

Přidáváním elektronů do protivazebného nebo jejich odebráním z vazebného dochází také ke změně pevnosti vazby.



Obr. 8: Nedopovaný (a), elektrony dopovaný (b) a děrami dopovaný (c) grafen. Plnými šipkami jsou znázorněny přechody elektronů. Čárkovanými šipkami je znázorněna ztráta energie, která se projeví v Ramanově spektru. V dopovaném grafenu (ať už elektrony nebo děrami) se mění Fermiho hladina (E_F) a první přechod není povolený. Fonon, se kterým interaguje excitovaný elektron z druhého přechodu, má vyšší frekvenci, což se projeví ve spektru.

2.2.4. Dopování MoS₂

Samotný MoS₂ může být dopován elektrochemicky nebo pomocí mechanismu přenosu náboje - CT (*charge transfer*) mechanismu [16]. Adsorpce molekuly na povrch akceptující elektrony nevede ke změně ve spektru, zatímco při interakci s molekulou poskytující elektrony dochází k dopování MoS₂ a k zúžení zakázaného pásu. V Ramanově spektru se změny projeví červným posunem módů E_{2g}^1 a A_{1g} o 2 a 3 cm⁻¹. mód E_{2g}^1 je méně citlivý k elektrochemickému dopování než A_{1g} .

V systému, kde je na vrstvě grafenu nanese vrstva MoS₂ je interakce MoS₂ a grafenu slabá a vrstva MoS₂ neovlivňuje Fermiho hladinu grafenu [25]. Přírodní krystal MoS₂ však obsahuje nečistoty (často atomy Re nahrazující v mřížce atom Mo), jejichž přítomnost ovlivňuje chování vrstvy. Pokud je grafen v kontaktu s takto znečištěnou vrstvou, dochází k jeho dopování a ke zvýšení Fermiho hladiny. V Ramanově spektru se tato změna projeví poklesem FWHM z 15 cm⁻¹ na 9 cm⁻¹ a změnou vlnočtu až o 10 cm⁻¹, což odpovídá posunu Fermiho hladiny o 0,3 eV [23].

3. Experimentální část

3.1. Seznam chemikálií

monokrystal MoS₂, SPI-supplies, USA

grafen ¹²C, ¹³C (syntetizován v laboratoři RNDr. Ing. Martinem Kalbáčem, Ph. D. a Ph.D. Karolinou Drogowskou)

substrát Si/SiO₂, 300 nm SiO₂, >99,999999 %, SQI, USA

Ag drát, průměr 0,25 mm, 99,99 %, GoodFellow, Velká Británie

Pt drát, průměr 0,20 mm, 99,99 %, GoodFellow, Velká Británie

Zlato, 99,99 %, Kurt J. Lesker, Německo

O₂, >99,9995 %, Messer, Rakousko

Aceton, ≥99,9 %, Chromasolv, Sigma-Aldrich, USA

lepidlo Araldite 2014-1, Huntsman, USA

Elektrolyt - 0,1 M roztok LiClO₄ v PMMA/propylenkarbonát v poměru 1:1, 99,7 %, Sigma-Aldrich, USA (přípr. RNDr. Ing. Martin Kalbáč, Ph. D.)

3.2. Příprava vzorku a průběh měření

3.2.1 Exfoliace

Křemíková destička s vrstvou 300 nm SiO_2 byla vložena na 15 až 20 s do kyslíkové plazmy (Plasma Prep III Solid State, SPI Supplies, USA) při výkonu 100 W a tlaku ~ 250 Pa. Plazmováním se povrch substrátu vyčistí a zvýší se afinita MoS_2 vrstev k substrátu. Na takto ošetřenou destičku byl exfoliován MoS_2 z monokrystalu tak, že kousek MoS_2 byl položen na lepicí pásku a několikrát (dvakrát až třikrát, maximálně šestkrát) pomocí pásky roztržen na tenčí plátky. Následně byla páska s MoS_2 nalepena na destičku a pomalu odlepena. Na destičce zůstaly vločky o různém počtu vrstev. Pomocí optické mikroskopie, AFM a Ramanovy spektroskopie byly identifikovány vrstvy MoS_2 .

3.2.2. Měření AFM

Veškerá měření byla provedena na přístroji AFM Dimension Icon (Bruker) v poklepovém módu na vzduchu pomocí SiN hrotu s tuhostí raménka 0,4 N/m. Vyhodnocení dat bylo provedeno pomocí programu NanoScope Analysis 1.40 (Bruker).

3.2.3. Měření Ramanových spekter

Ramanova spektra byla měřena na přístroji Raman spectrometer LabRAM HR (Horiba Jobin-Yvon). Pro charakterizaci vrstev byl použit Ar-Kr laser o vlnové délce 514 nm se spektrálním rozlišením $1,9 \text{ cm}^{-1}$ a He-Ne laser vlnové délce 633 nm s rozlišením $1,2 \text{ cm}^{-1}$. Měření s excitační vlnovou délkou 514 nm bylo provedeno vždy dvakrát s expozičním časem 30 s, zatímco při měření s vlnovou délkou 633 nm bylo měřeno třicetkrát s expozičním 2 s z důvodu zamezení saturace detektoru. Výkon laseru byl v obou případech 1,0 mW.

Působením laserového paprsku na MoS_2 může docházet k zahřívání vrstvy. Vzhledem k malému výkonu laseru (do 2 mW) však nedochází k pozorovatelnému

posunu módu, proto není třeba tento efekt uvažovat [26].

Vyhodnocení spekter bylo provedeno pomocí programů Igor Pro 6 (WaveMetrics) a PeakFit v.4.12 (Sigmaplot).

3.2.4.1. Měření Ramanových spekter MoS₂ excitovaných různými vlnovými délkami

V experimentu zabývajícím se měřením spekter excitovaných různými vlnovými délkami bylo důležité, aby spektrum vypovídalo o celé vrstvě a zamezilo se vlivu případné nepřesnosti polohy stopy laseru na vzorku. Na 2L a 3L byly měřeny mapy 7×7 bodů, přičemž v každém bodě bylo měřeno dvakrát spektrum po dobu 3 s. Spektra z každé takovéto mapy byla zprůměrována a tím bylo získáno jedno spektrum pro každou vlnovou délku. Tento postup byl zvolen, aby se zabránilo poškození vrstvy v jednom bodě vlivem dlouhé expozice laserem. Zároveň se takto omezil vliv defektů, hran vločky, napětí v daném místě atp.

První měření bylo provedeno v širokém rozsahu se zahrnutím fotoluminiscenčních maxim. Druhé měření 2L a 3L bylo provedeno ve spektrální oblasti 200-900 cm⁻¹ s vyšším rozlišením. Parametry měření jsou uvedeny v tab. 1.

Ramanova spektra byla měřena na přístroji Raman spectrometer LabRAM HR (Horiba Jobin-Yvon). Vyhodnocení spekter bylo provedeno pomocí programů Igor Pro 6 (WaveMetrics) a PeakFit v.4.12 (Sigmaplot).

Tab. 1: Soupis experimentálních podmínek. λ_{laser} – excitační vlnová délka laseru.

	První měření				Druhé měření			
	λ_{laser} [nm]	Výkon [mW]	Spektrální oblast [cm ⁻¹]	Krok [cm ⁻¹]	λ_{laser} [nm]	Výkon [mW]	Spektrální oblast [cm ⁻¹]	Krok [cm ⁻¹]
2L	488	0,3	50-8000	1,3	488	0,3	200-900	0,6
	514	0,3	50-7000	1,2	514	0,3	200-900	0,5
	532	0,5	50-7000	1,3	532	0,5	200-900	0,5
	568	0,7	50-5500	1,2	568	0,7	200-900	0,4
	633	1,0	50-3000	1,0	633	1,0	200-900	0,3
3L	488	0,3	50-8000	1,3	488	0,3	200-900	0,6
	514	0,3	50-7000	1,2	514	0,3	200-900	0,5
	532	0,5	50-5500	1,3	532	0,5	200-900	0,5
	568	0,7	50-4500	1,2	568	0,7	200-900	0,4
	633	1,0	50-3000	1,0	633	1,0	200-900	0,3

3.2.5. Spektroelektrochemie

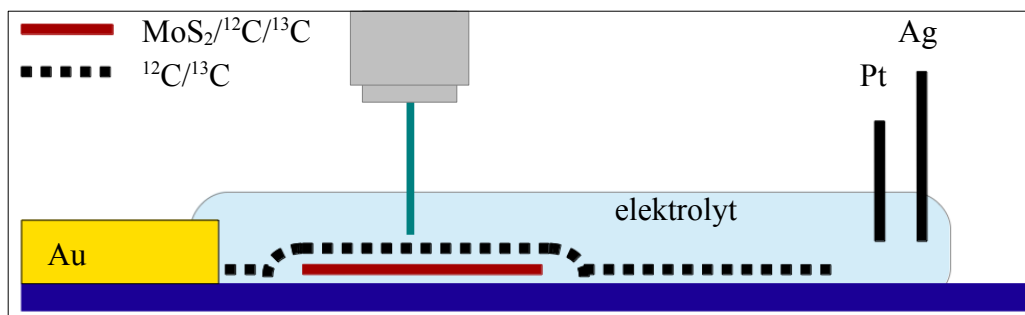
Pro provedení spektroelektrochemického experimentu byl vzorek MoS₂ tři hodiny evakuován a poté byl nanesen grafen ¹²C s PMMA jako nosným mediem. Po další dvouhodinové evakuaci bylo PMMA rozpuštěno v parách acetonu zahřívaného na 80 °C. Na takto připravenou vrstvu dvojvrstvy byl stejným způsobem nanesen grafen ¹³C, čímž byla připravena trojvrstva MoS₂–grafen–grafen (MoS₂/¹²C/¹³C).

Na grafen do blízkosti trojvrstvy MoS₂/¹²C/¹³C byl pomocí napařovačky PVD Pico sphere (Oxford Vacuum Science) napařen zlatý kontakt a lepidlem přichycena referenční stříbrná a pomocná platinová elektroda. Těsně před měřením byla nanесena tenká vrstva elektrolytu.

V definovaných časových úsecích bylo postupně na vzorek vkládáno napětí 0,0-0,9 V s krokem 0,1 V. Celou procházel proud v řádu jednotek μA . Potenciál byl udržován pomocí potenciostatu $\mu\text{AUTOLAB Type III}$ (Methrom Autolab). Poté, co bylo na vrstvě dosaženo požadovaného potenciálu, bylo měřeno Ramanovo

spektrum v excitační vlnové délce 488 nm.

Ramanova spektra byla měřena na přístroji Raman spectrometer LabRAM HR (Horiba Jobin-Yvon). Vyhodnocení spekter bylo provedeno pomocí programů Igor Pro 6 (WaveMetrics) a PeakFit v.4.12 (Sigmaplot).



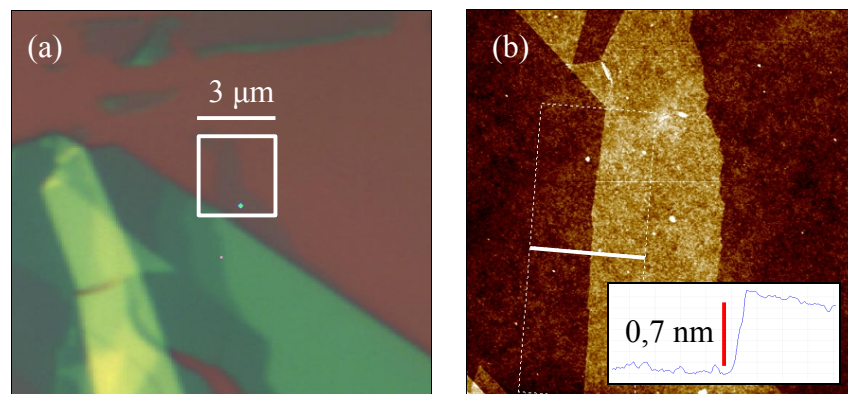
Obr. 9.: Schema spektroelektrochemické cely.

4. Výsledky a diskuze

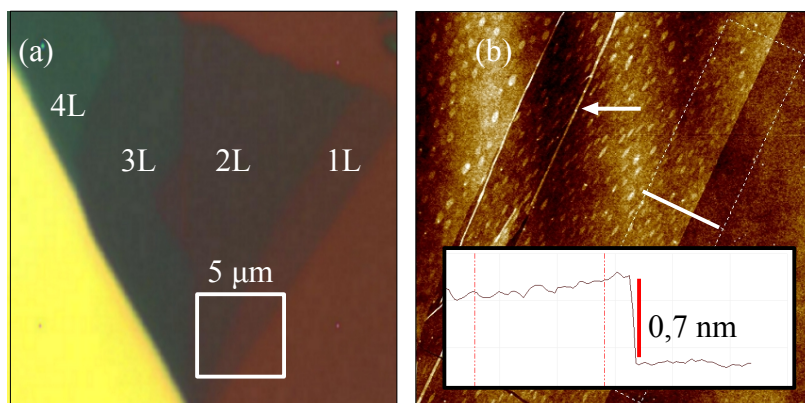
4.1. Optická mikroskopie a AFM

Vrstvy byly charakterizovány pomocí optické mikroskopie a AFM. AFM je jednou z nejspolehlivějších metod detekce počtu vrstev vločky MoS_2 . Monovrstva má tloušťku ~ 0.7 nm [12] a počet vrstev lze určit z násobku této hodnoty. Na obr. 10 a 11 jsou příklady připravených monovrstev.

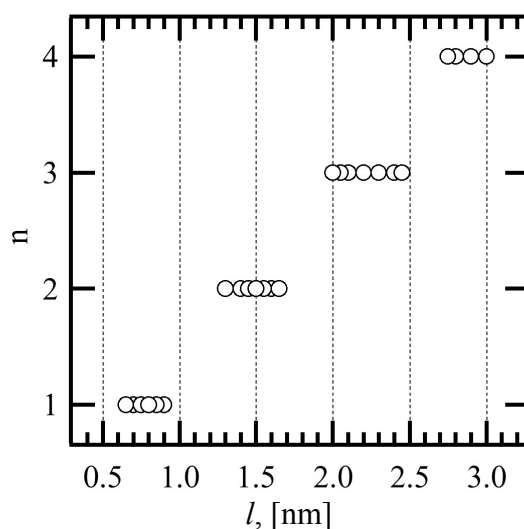
V ideálním případě je vrstva MoS_2 je atomárně hladká. Tomuto případu se blíží monovrstva na obr. 10. Na některých vzorcích jsou však patrné tečky s vyšší výškou viz obr. 11. Tyto nerovnosti by mohly být způsobeny částicemi naadsorbovanými na povrch nebo interkalovanými mezi vrstvami MoS_2 . Vlivem exfoliace také může dojít k vytvoření ohybů a skladů, jak je patrné na obr. 11 (b).



Obr. 10: Snímek z optického mikroskopu (a) a snímek z AFM (b). Bílý čtverec na snímku z optického mikroskopu označuje oblast, na které bylo měřeno AFM. Znázorněný výškový profil podél bílé úsečky byl získán zintegrováním oblasti vyznačené bílou tečkovanou čarou.



Obr. 11: (a) Optický obrázek 1–4L a objemového materiálu (žlutá) na křemíkové destičce s 300 nm SiO₂ (hnědá). Bílým čtvercem je vyznačená část vločky, na které bylo provedeno AFM měření tloušťky 1L a 2L (b). Výškový profil podél bílé úsečky byl získán zintegrováním oblasti vyznačené bílou tečkovanou čarou. Bílá šipka ukazuje na ohyby způsobené při exfoliaci.



Obr. 12: Výsledky z měření výšky vrstev AFM, n je počet vrstev, l je naměřená výška z výškového senzoru.

AFM měření byla provedena na více než 30 vrstvách připravených mechanickou exfoliací. Tyto vrstvy byly vždy tenší než 3 nm, což odpovídá maximálně 4L. Údaje o výšce vrstev byly vyneseny do grafu na obr. 12, ze kterého je patrné, že intervaly naměřených hodnot jsou navzájem diskrétně oddělené. Určení počtu vrstev je tak jednoznačné.

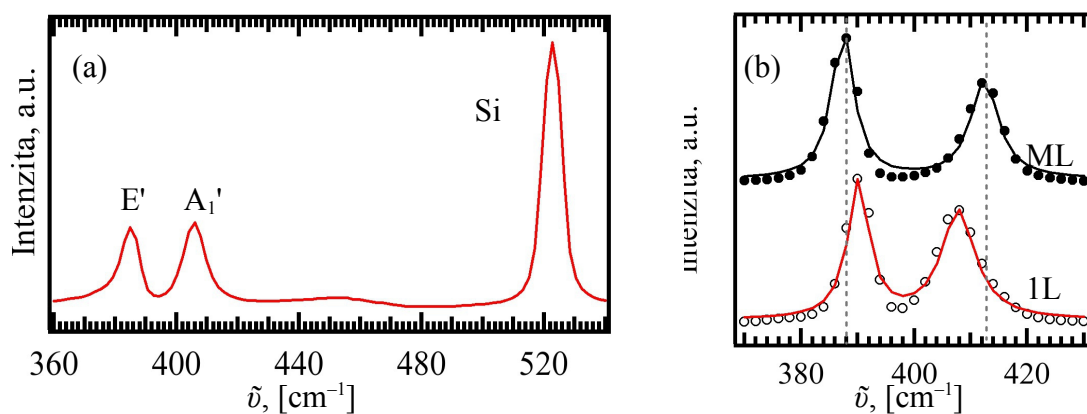
Uvedené hodnoty nejsou vždy násobkem teoretické hodnoty 0,7 nm je pravděpodobně způsobeno různou interakcí vrstvy se substrátem. Posun k vyšším hodnotám by mohl být způsoben nedostatečnou interakcí vrstvy se substrátem, čímž by došlo ke zvýšení naměřené hodnoty oproti hodnotě teoretické. Nepřesnost by mohla být zapříčiněna také způsobem vyhodnocení. Profil byl získán z větší plochy a ne jen z úsečky. Pokud jsou na vrstvě nebo pod vrstvou cizí částice, při výpočtu profilu jsou zahrnuty i tyto nerovnosti a celkový profil se tím zvýší. Na druhou stranu, profil získaný z větší plochy se snadněji vyhodnocuje, neboť je hladší.

4.2. Ramanova spektra MoS₂

4.2.1. Spektra pro excitační vlnovou délku 514 nm

Na obr. 13 (a) je zobrazeno spektrum monovrstvy MoS₂ na podložce z křemíku s 300 nm SiO₂. Kontrola přítomnosti monovrstvy byla potvrzena AFM – viz obr. 10. Ve spektru v oblasti od 360–530 cm⁻¹ lze jednoznačně rozlišit tři intenzivní pásy. Pásy E' a A₁' pochází od MoS₂. Pás označený Si s vlnočtem 520 cm⁻¹ pochází od křemíku, který slouží jako podložka a je použit také jako vnitřní standard. Také poměr amplitud pásů A₁' a Si potvrzuje (podle [13]), že se jedná o monovrstvu.

Detail módů E' (E_{2g}¹) a A₁' (A_{1g}) pro monovrstvu a objemový materiál je zobrazen na obr. 13 (b). Vlnočten módu E_{2g}¹ v objemovém materiálu byl 387 cm⁻¹ a posunul se na 390 cm⁻¹ v monovrstvě, došlo k modrému posunu o 3 cm⁻¹. Vlnočten A_{1g} byl v objemovém materiálu 412 cm⁻¹ a při přechodu na monovrstvu nastal červený posun 5 cm⁻¹. Vlnočten A₁' v monovrstvě byl 408 cm⁻¹. Vzdálenost obou módů byla 25 cm⁻¹ pro objemový materiál a 18 cm⁻¹ pro monovrstvu, což souhlasí s dříve publikovanými daty [12]–[14].

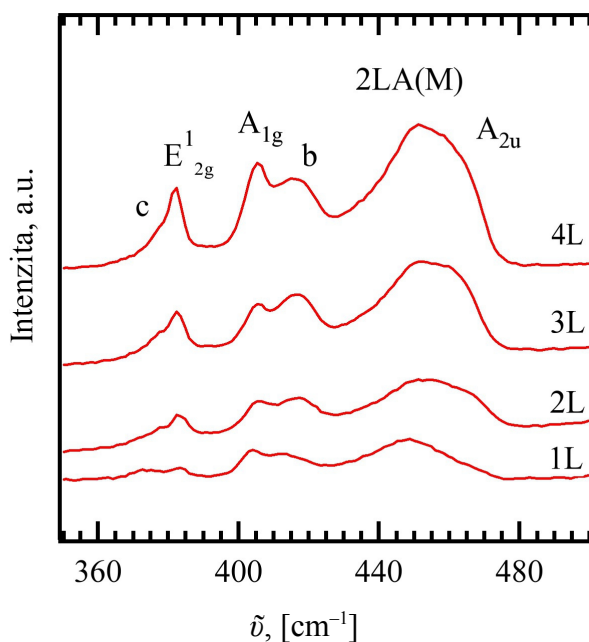


Obr. 13: (a) Spektrum monovrstvy MoS₂. (b) Spektrum monovrstvy (1L) a objemového materiálu (ML, multi-layer). Body odpovídají experimentálním bodům, čára odpovídá fitu experimentálních dat dvěma Lorentzovskými módy.

4.2.2. Spektra pro excitační vlnovou délku 633 nm

Z technických důvodů je výhodné použití laseru o vlnové délce 633 nm, proto bylo cílem ověřit, zda je určení počtu vrstev ze spektra naměřeného při této vlnové délce univerzální.

Na obr. 14 jsou znázorněna spektra pocházející z vrstvy zobrazené na snímku z optického mikroskopu z obr. 11. Ve spektrální oblasti $350\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ byly pozorovány módy „b“ a „c“ (notace podle [14]), Ramanovské módy E_{2g}^1 , A_{1g} , mód druhého řádu $2LA(M)$, který pochází z DR procesu LA fononů v oblasti bodu M [11]. U cca 450 cm^{-1} byl ve spektru dvou až čtyř vrstev pozorován ještě další mód. Podle [14] by mohlo jít o A_{2u} , přestože tento mód není Ramanovsky aktivní. Terrones et al. [11] předpokládají rozštěpení tohoto módu na dva.



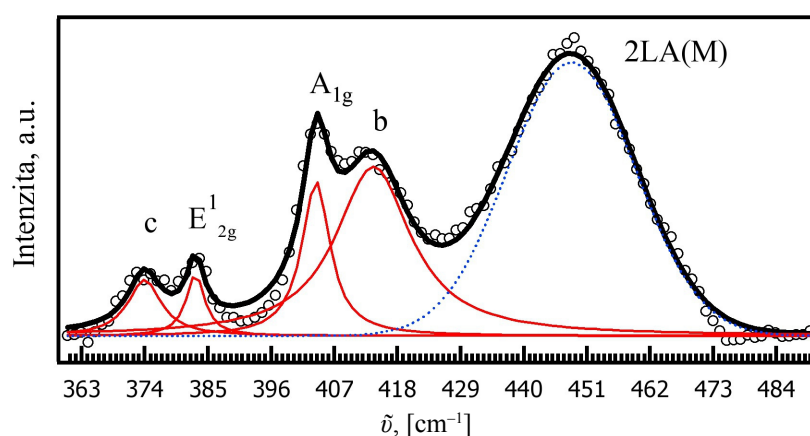
Obr. 14: Ramanova spektra pro 1L-4L měřená při excitační vlnové délce 633 nm.

Spektra pro 1-4L byla fitována čtyřmi Lorentzovskými funkcemi (pásky c, E_{2g}^1 , A_{1g} a b) a jednou (pro 1L – obr. 15) a dvěma (2L-4L – obr. 16) Voigtovými funkcemi. Ze získaných dat byly sestaveny závislosti poměrů ploch módů „c“ a E_{2g}^1 (obr. 17) a rozdíl pozic E_{2g}^1 a A_{1g} (obr. 18), podobně jako v [14].

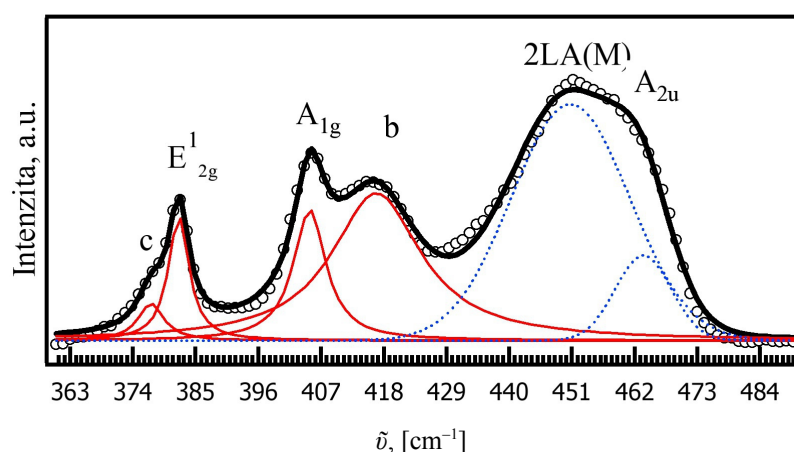
Poměr ploch pásů „c“ a E_{2g}^1 klesal se zvyšujícím se počtem vrstev. Se zvyšujícím se počtem vrstev rostl rozdíl frekvencí E_{2g}^1 a A_{1g} . Obě závislosti platily jen pro vrstvy

měřené na jednom vzorku a jedné vložce. Hodnoty získané z různých vzorků se vzájemně velmi lišily a jejich rozptyl byl větší, než rozdíly v hodnotách mezi jednotlivými vrstvami pocházejícími z jedné vložky. Rozptyl hodnot získaných pro např. 2L byl větší než rozdíl mezi údaji 2L a 3L nebo 1L měřených na jednom vzorku. Na spektrum mohla mít vliv kromě počtu vrstev ještě řada dalších faktorů, jako je např. dopování nebo mechanické napětí, které je obecně odlišné v různých místech vrstvy.

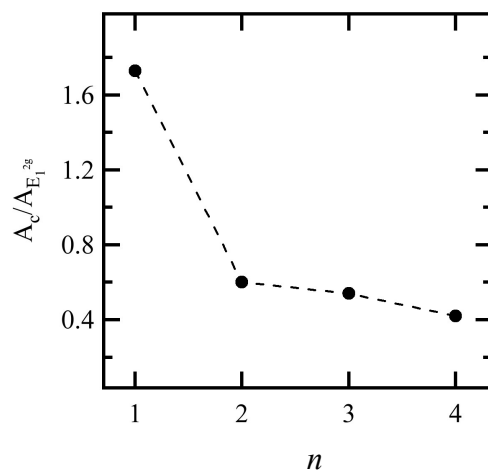
Vzhledem k tomu, že závislosti platí dobře jen pro vrstvy nalézající se na jedné vložce, není laser 633 nm vhodný k identifikaci počtu vrstev a je třeba jej doplnit další metodou (např. AFM).



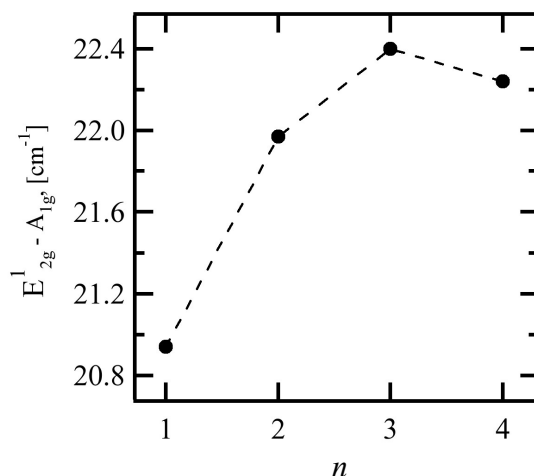
Obr. 15: Fit Ramanova spektra 1L MoS₂ ve spektrální oblasti 340–490 cm⁻¹. Body odpovídají experimentálním bodům, červené křivky jsou jednotlivé Lorentzovské funkce, modrá tečkovaná křivka je Voigtova funkce, černá křivka odpovídá jejich sumě.



Obr. 16: Fit Ramanova spektra 4L MoS₂ ve spektrální oblasti 340–490 cm⁻¹. Body odpovídají experimentálním bodům, červené křivky jsou jednotlivé Lorentzovské funkce, modrá tečkovaná křivka je Voigtova funkce, černá křivka odpovídá jejich sumě.



Obr. 17: Poměr ploch pásů „c“ a E_{2g}^1 , n je počet vrstev.



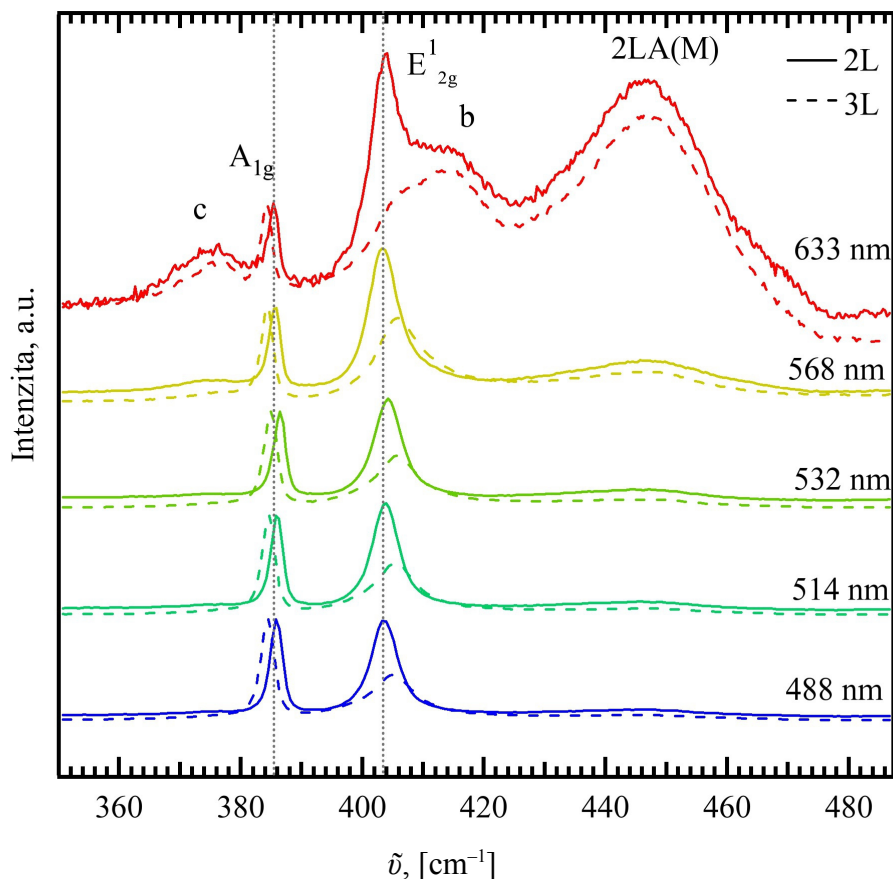
Obr. 18: Rozdíl vlnočtů E_{2g}^1 a A_{1g} , n je počet vrstev.

4.2.3. Spektra MoS_2 excitovaná různými vlnovými délkami

Pro pozorování vývoje jednotlivých módů byla měřena spektra ve vlnových délkách 633 nm, 568 nm, 532 nm, 514 nm a 488 nm. Výsledná spektra byla získána průměrem map spekter měřených na 2L a 3L MoS_2 . Ve spektrální oblasti 350-490 cm^{-1} byla spektra normalizována na mód E_{2g}^1 a vynesena do grafu na obr. 19.

S rostoucí se vlnovou délkou byl pozorován růst amplitudy A_{1g} módu. Amplituda 2LA(M) módu roste nezávisle na počtu vrstev (nejlépe je to vidět pro přechod od 532 nm přes 568 nm k 633 nm). Zároveň ale nedochází k posunu 2LA(M) módu

v závislosti na excitační vlnové délce, jak by tomu bylo v případě procesu dvojité rezonance u grafenu.



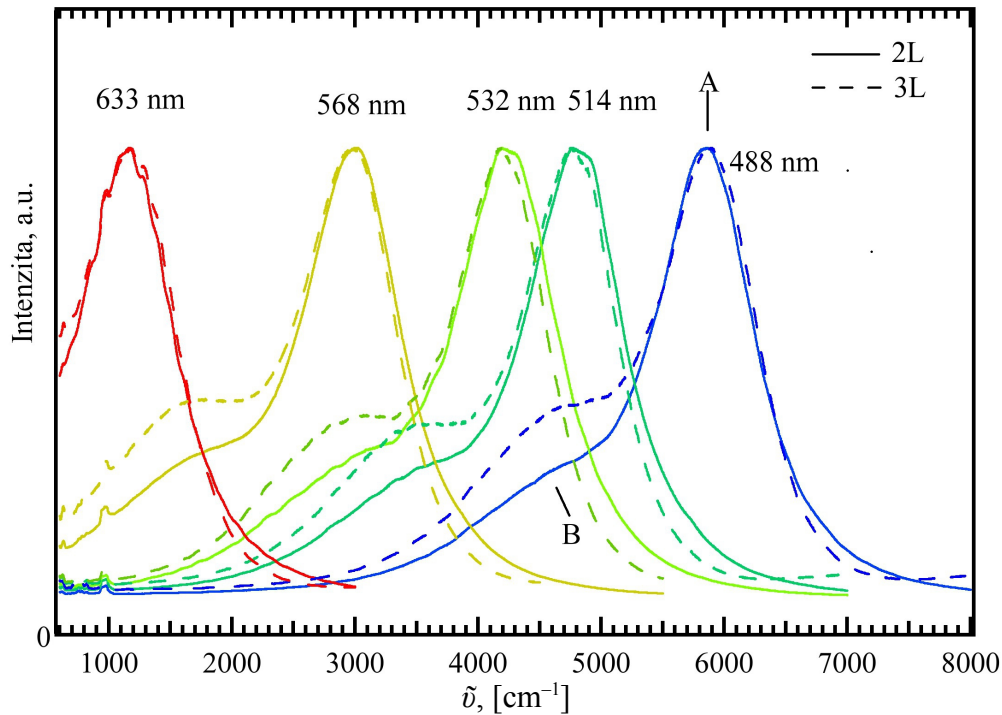
Obr. 19: Ramanova spektra MoS₂ excitovaná různými vlnovými délkami.

Na obr. 20 jsou zobrazena spektra získaná průměrem map spekter měřených na 2L a 3L MoS₂ měřených ve vlnových délkách 633 nm, 568 nm, 532 nm, 514 nm a 488 nm. Ve spektrální oblasti 900–8000 cm⁻¹ lze vidět fotoluminiscenční pásy pocházející z přechodů A a B (obr. 3). Fotoluminiscenční maxima MoS₂ jsou rozštěpená na dva pásy v důsledku rozštěpení vodivostního pásu na dva přechody A a B (viz schéma na obr. 3).

Naměřená spektra byla normalizována na amplitudu luminiscence „A“ přechodu a v oblasti nad 1000 cm⁻¹ fitována dvěma Lorentzovskými módy. Fitována nebyla

spektra pro excitační vlnovou délku 633 nm, protože energie excitace tohoto laseru je blízká energiím jednotlivých fotoluminiscenčních přechodů.

Ze získaných pozic jednotlivých fotoluminiscenčních maxim byly spočítány energie luminiscenčních přechodů (s využitím $E = h \cdot c \cdot (1/\lambda_{laser}) - h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$, kde E je energie přechodu, h je Planckova konstanta, c je rychlost světla ve vakuu, λ_{laser} je excitační vlnová délka a $\tilde{\nu}$ je vlnčet středu módu). Z tab. 2 je zřejmé, že se energie excitonů A a B přítomných v MoS₂ se liší velmi málo pro různé excitační vlnové délky. S měnící se vlnovou délkou se nemění poměr amplitud jednotlivých přechodů. Poměr amplitud a ploch pod pásem pro přechody A a B se mění mezi 2L a 3L.



Obr. 20: Spektra 2L a 3L MoS₂ měřená ve vlnových délkách 633, 568, 532, 514 a 488 nm. módy A a B odpovídají fotoluminiscenčním přechodům.

Tab. 2: Informace získané z fitů dvěma Lorentzovskými módy pro 2L a 3L MoS₂. λ_{laser} – excitační energie laseru, $\tilde{\nu}_A$, $\tilde{\nu}_B$ – vlnčet center fotoluminiscenčních pásů, E_A , E_B – dopočítané energie fotoluminiscenčních přechodů, I_A/I_B – poměr amplitud jednotlivých přechodů, $\text{FWHM}_A/\text{FWHM}_B$ – poměr FWHM, A_A/A_B – poměr ploch pod pásy A a B.

	λ_{laser} [nm]	$\tilde{\nu}_B$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}_A$ [cm ⁻¹]	E_B [eV]	E_A [eV]	I_A/I_B	$\text{FWHM}_A/\text{FWHM}_B$	A_A/A_B
2L	488	4597	5844	1,97	1,82	5,37	0,66	3,64
	514	3486	4789	1,98	1,82	5,13	0,63	3,44
	532	3010	4231	1,96	1,81	5,20	0,76	4,16
	568	1705	2980	1,97	1,81	4,28	0,60	3,37
3L	488	4658	5866	1,96	1,81	2,89	0,61	1,84
	514	3448	4752	1,98	1,82	3,11	0,56	1,84
	532	2906	4185	1,98	1,82	2,91	0,55	1,73
	568	1644	2957	1,98	1,82	2,53	0,50	1,70

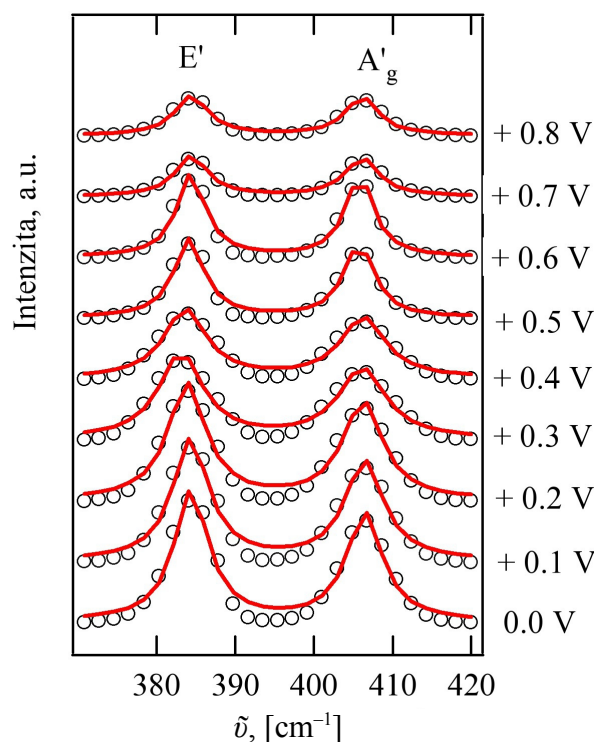
4.3. Spektroelektrochemie

Pro zjištění vlivu náboje na vrstvy MoS₂ byla připravena trojvrstva MoS₂/¹²C/¹³C skládající se z vrstvy MoS₂, na kterou byly postupně nanесeny dvě vrstvy grafenu. Spodní vrstva grafenu v textu označená ¹²C byla připravena z uhlíku ¹²C s přirozeným obsahem izotopu ¹³C (tj. 1,1 %) a ležela na vrstvě MoS₂ na SiO₂. Svrchní vrstva byla tvořena grafenem značeným uhlíkem ¹³C. Přidání druhé vrstvy grafenu vedlo ke zvýšení stability systému a zároveň se zvýšila vodivost vzorku. Na této trojvrstvě bylo provedeno měření in-situ Ramanovy spektroelektrochemie při napětí v rozmezí od 0,0 V do +0,9 V s krokem 0,1 V mezi jednotlivými měřeními. Kladné znaménko odpovídá děrovému dopování, záporné by odpovídalo elektronovému dopování. V každém potenciálovém kroku bylo změřeno Ramanovo spektrum, zatímco byl udržován konstantní potenciál pomocí potenciostatu. Spektroelektrochemické měření bylo následně zopakováno pro porovnání spektra grafenu na dvojvrstvě ¹²C/¹³C skládající se ze dvou vrstev grafenu, kde spodní vrstva grafenu byla připravena z uhlíku ¹²C a ležela na substrátu SiO₂ a svrchní vrstva byla tvořena grafenem značeným uhlíkem ¹³C.

Různé izotopové složení grafenových vrstev umožnilo odlišit módy G a G' v Ramanově spektru příslušející jednotlivým vrstvám grafenu.

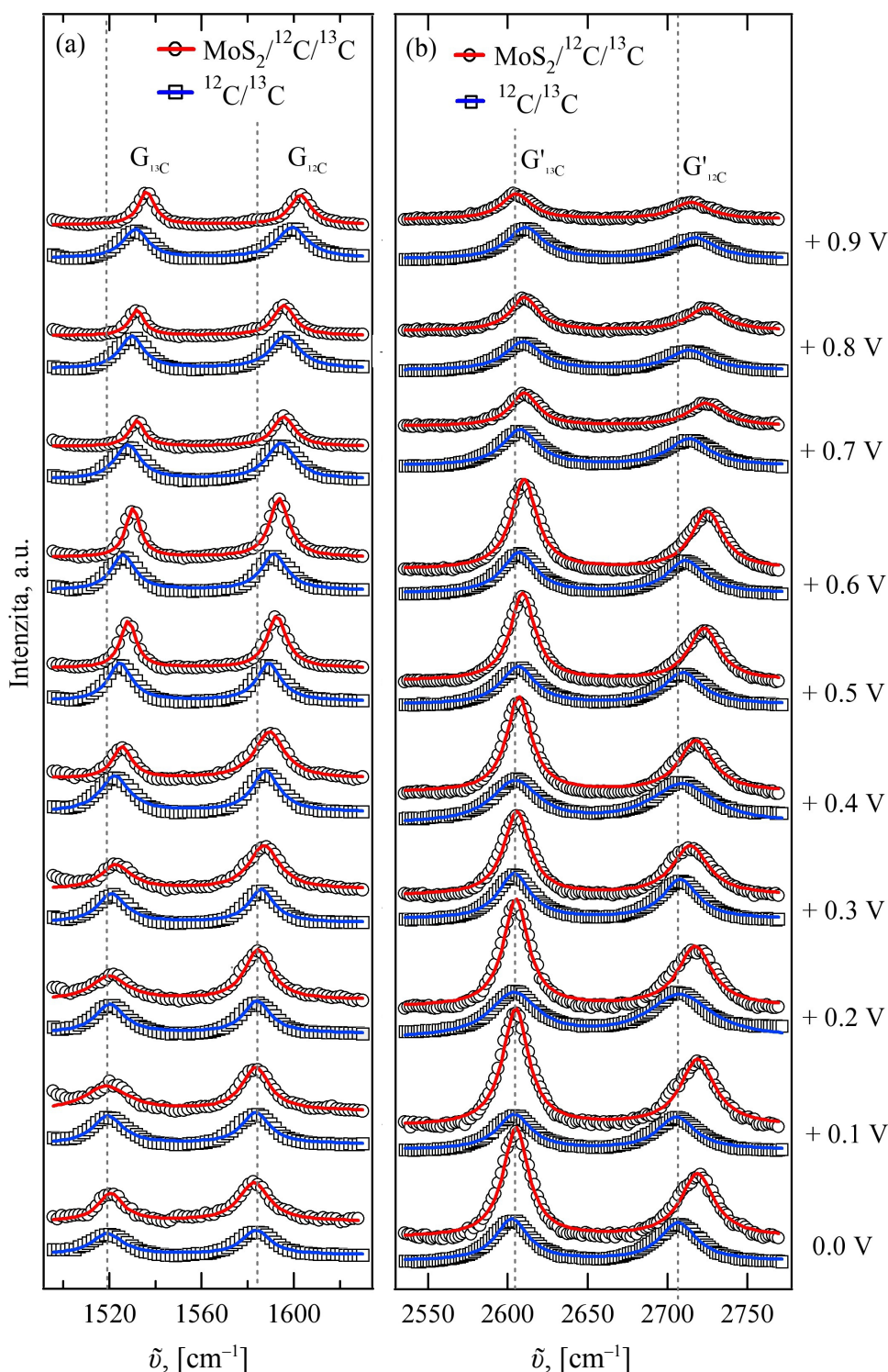
Jak je patrné ze spekter na obr. 19 a z tab. 2, nejvhodnější excitační vlnová délka laseru pro spektroelektrochemické měření trojvrstvy MoS₂/¹²C/¹³C je 488 nm, neboť pásy G (1583 cm⁻¹ v grafenu ¹²C a 1519 cm⁻¹ v grafenu ¹³C ve vrstvě ¹²C/¹³C při vloženém napětí 0,0 V) a pásy G' (2602 cm⁻¹ grafenu ¹²C a 2705 cm⁻¹ v grafenu ¹³C ve vrstvě ¹²C/¹³C při vloženém napětí 0,0 V) jsou dobře odlišitelné od fotoluminiscenčních pásů.

Na obr. 21 jsou znázorněna Ramanova spektra trojvrstvy MoS₂/¹²C/¹³C v oblasti 370–420 cm⁻¹ při 0,0–0,8V. V této oblasti se nachází pásy E' a A₁' pocházející z MoS₂. Kroužky označují experimentální body, červená čára znázorňuje fit dvěma Lorentzovými funkcemi, kde každá odpovídá jednomu pásu. Vlnočet center pásů módů se se zvyšujícím se napětím nemění, což je v souladu s lit. [16]. S rostoucím napětím však klesá amplituda.



Obr. 21: Spektroelektrochemie MoS₂ při rostoucím napětí. Kolečky jsou v grafu znázorněny experimentální body, červená čára odpovídá fitu dvěma Lorentzovskými funkcemi.

Na obr. 22 (a) jsou zobrazena Ramanova spektra trojvrstvy MoS₂/¹²C/¹³C a dvojvrstvy ¹²C/¹³C v oblasti od 1495 cm⁻¹ do 1630 cm⁻¹ při vloženém napětí od 0,0 V do 0,9 V. V této oblasti se nachází pásy G grafenu. Pás s nižším vlnočtem pochází z grafenu připraveného z ¹³C, pás s vyšším vlnočtem pochází z grafenu připraveného z ¹²C. Kroužky jsou v grafu znázorněny experimentální body Ramanových spekter měřených na trojvrstvě MoS₂/¹²C/¹³C. Čtverci jsou v grafu znázorněny experimentální body Ramanových spekter měřených na dvojvrstvě ¹²C/¹³C. Spektrum bylo fitováno dvěma Lorentzovskými funkcemi (jedna funkce pro jeden G pás) a tento fit je v grafu znázorněn červenou čarou pro trojvrstvu MoS₂/¹²C/¹³C a modrou čarou pro dvojvrstvu ¹²C/¹³C.



Obr. 22: Polohy módů G (a) a G' (b) při spektroelektrochemickém měření v kladných potenciálech (dopování dírami). Každý mód byl fitován Lorentzovou funkcí. Červená čára je fit Lorentzovou funkcí pro vrstvu $\text{MoS}_2/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$, modrá čára odpovídá fitu Lorentzovou funkcí pro vrstvu $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$, kolečka a čtverce jsou experimentální body.

S rostoucím napětím dochází ke změně FWHM, amplitudy a posunu maxim pásů G. FWHM G pásu grafenu ^{12}C se mění v intervalu od 10 cm^{-1} do 16 cm^{-1} pro trojvrstvy $\text{MoS}_2/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ a od 13 cm^{-1} do 15 cm^{-1} pro dvojvrstvy $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$. Hodnoty v obou případech nejprve klesají a minima dosahují při napětí 0,5 V a následně opět rostou. Obdobný vývoj FWHM byl pozorován i pro G pás grafenu ^{13}C , kde však nedošlo k opětovnému nárůstu FWHM. Maximální hodnoty FWHM pásu G grafenu ^{13}C jsou v případě trojvrstvy $\text{MoS}_2/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 23 cm^{-1} a dvojvrstvy $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 7 cm^{-1} a jsou dosaženy při napětí 0,1 V. Minimum bylo poté v případě trojvrstvy $\text{MoS}_2/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 7 cm^{-1} a v případě dvojvrstvy $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 12 cm^{-1} a bylo dosaženo opět při 0,5 V a dále už hodnoty FWHM byly konstantní.

Amplituda G pásu grafenu ^{12}C trojvrstvy $\text{MoS}_2/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ v intervalu 0,0 V–0,6 V roste, v intervalu od 0,6 V do 0,9 V klesá. Změna amplitudy G pásu grafenu ^{12}C dvojvrstvy $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ je méně výrazná. Amplitudy G pásů grafenu ^{13}C trojvrstvy $\text{MoS}_2/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ a dvojvrstvy $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ vykazovaly shodné chování jako intenzity G pásů grafenu ^{12}C . Nárůst amplitudy je kompenzován poklesem FWHM, což je v souladu s [22], [24].

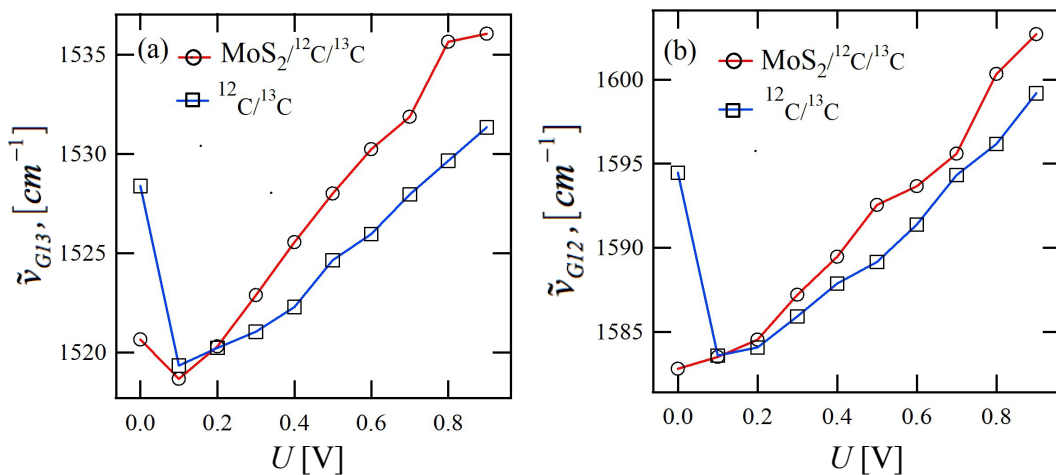
Vlnočet centra pásu G grafenu ^{12}C vzrůstá se stoupajícím napětím pro trojvrstvy $\text{MoS}_2/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ od 1582 cm^{-1} do 1602 cm^{-1} , pro dvojvrstvy $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ pak v intervalu od 1584 cm^{-1} do 1599 cm^{-1} . Vlnočet centra pásu G grafenu ^{13}C vzrůstá se stoupajícím napětím pro trojvrstvy $\text{MoS}_2/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ od 1519 cm^{-1} do 1536 cm^{-1} , pro dvojvrstvy $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ pak v intervalu od 1519 cm^{-1} do 1531 cm^{-1} .

Obr. 22 (b) zobrazuje Ramanova spektra v oblasti od 2535 cm^{-1} do 2770 cm^{-1} trojvrstvy $\text{MoS}_2/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ a dvojvrstvy $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ měřená při vloženém napětí na vzorek od 0,0 V do 0,9 V s krokem 0,1 V. V této oblasti se nachází G' módy grafenu. Vzhledem k tomu, že vrstvy byly nanášeny postupně, jednalo se o turbostratické uspořádání, nikoliv AB, což se ve spektru projevilo vznikem dvou G' pásů. G' pás s nižší frekvencí pocházel z grafenu tvořeného uhlíkem ^{13}C a G' pás s vyšší frekvencí pocházel z grafenu tvořeného uhlíkem ^{12}C . V případě AB uspořádání se elektronové a fononové pásy rozdělují do dvou složek. V okolí bodu K Brillouinovy zóny tak vznikají z jednoho valenčního a jednoho vodivostního pásu dva valenční a dva vodivostní pásy, mezi kterými jsou možné čtyři DR přechody. Ve spektru by tak vznikly čtyři pásy o různých, vzájemně blízkých frekvencích [2], což nebylo v našem případě pozorováno.

Stejně jako u obr. 22 (a) i ve spektru na obr 22 (b) pochází G' pás s nižším vlnočtem od grafenu připraveného z ^{13}C a pás s vyšším vlnočtem pochází od grafenu připraveného z ^{12}C . Kolečky jsou v grafu znázorněny experimentální body Ramanových spekter měřených na trojvrstvě $\text{MoS}_2/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ a čtverci jsou znázorněny experimentální body Ramanových spekter měřených na dvojvrstvě $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$. Každý G' pás byl fitován jednou Lorentzovskou funkcí, fit je v grafu znázorněn červenou čarou pro trojvrstvu $\text{MoS}_2/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ a modrou čarou pro dvojvrstvu $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$.

Vlnočet centra pásu G' grafenu ^{12}C vzrůstá se stoupajícím napětím pro trojvrstvu $\text{MoS}_2/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ od 2719 cm^{-1} do 2724 cm^{-1} , pro dvojvrstvu $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ pak v intervalu od 2706 cm^{-1} do 2718 cm^{-1} . Vlnočet center pásu G' grafenu ^{13}C vzrůstá se stoupajícím napětím pro trojvrstvu $\text{MoS}_2/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ od 2605 cm^{-1} do 2614 cm^{-1} , pro dvojvrstvu $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ pak v intervalu od 2706 cm^{-1} do 2718 cm^{-1} . Změna ve vlnočtu G' může znamenat různé mechanické napětí a různé dopování grafenu.

Závislost vlnočtu středu pásů G grafenu ^{13}C a ^{12}C na napětí vloženém na vzorek byla vynesena v grafu na obr. 23. Hodnoty byly získány z fitů Lorentzovskými funkcemi. Hodnoty získané pro trojvrstvu $\text{MoS}_2/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ byly zakresleny pomocí kroužků, čtverce byly použity pro hodnoty získané pro dvojvrstvu $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$. Pro lepší přehlednost a názornost byly body spojeny červenou a modrou čarou.



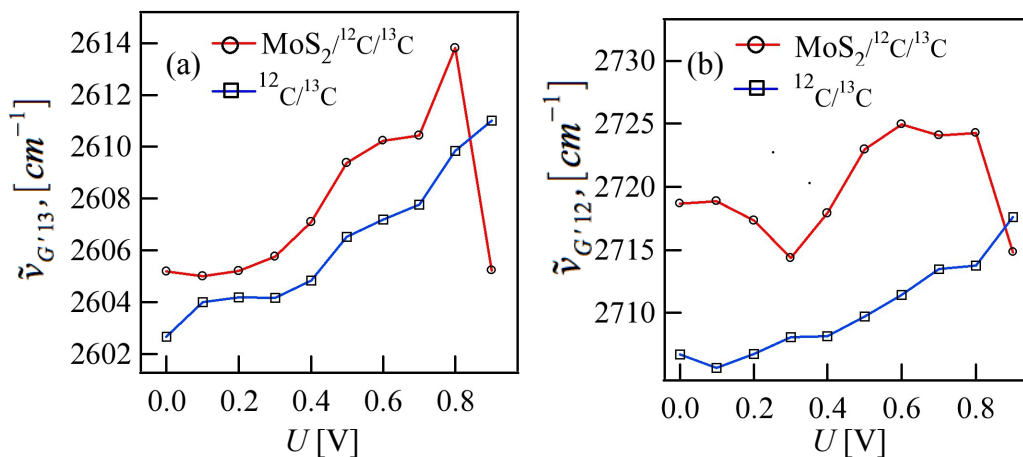
Obr. 23: Závislost vlnočtu módu G pro grafen tvořený ^{13}C (a) a ^{12}C (b) v trojvrstvě $\text{MoS}_2/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ a dvojvrstvě $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ na vloženém napětí.

Vlnočet G pásu ^{12}C trojvrstvy $\text{MoS}_2/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ se měnil rychleji než vlnočet dvojvrstvy $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$. To by mohlo znamenat vyšší míru nadopování grafenových vrstev na MoS_2 než grafenových vrstev jen na SiO_2 . Domníváme se, že dopování na SiO_2 může být kompenzováno lokálními náboji v SiO_2 .

Vyšší vlnočet G pásu svrchní vrstvy grafenu složené z uhlíku ^{13}C pro napětí 0,0 V než pro 0,1 V by mohlo znamenat počáteční nadopování elektrony. V takovém případě by se Fermiho hladina nenacházela při 0,0 V v Diracově bodu. Zvýšením napětí by došlo k dopování děrami a k poklesu Fermiho hladiny k Diracově bodu, a tím i ke snížení vlnočtu. Dalším dopováním a poklesem Fermiho hladiny se vlnočet opět zvýší. Uvedený trend byl pozorován jen u svrchní vrstvy pocházející z ^{13}C (obr. 23a), nikoliv u vrstvy ^{12}C (obr. 23b), což může ukazovat na skutečnost, že počátečnímu dopování podléhá jen svrchní vrstva grafenu.

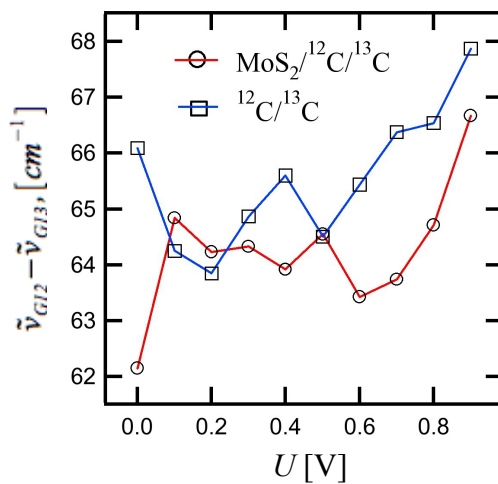
Vyšší vlnočty byly pozorovány pro G pásy pocházející z obou vrstev grafenu při 0,0 V pro vrstvu $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$. Jde pravděpodobně o pozůstatek dopování po měření vrstvy $\text{MoS}_2/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$, jelikož měření dvojvrstvy $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ bylo provedeno na stejném vzorku ihned po měření na trojvrstvě $\text{MoS}_2/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$.

Průběh změn vlnočtu v závislosti na napětí pásů G' pro obě vrstvy grafenu jsou znázorněny na obr. 24. Z něj je patrné, že nárůst vlnočtu má v širokém rozmezí podobnou směrnici. Vlnočty pásů G' pocházejících od vrstev grafenu z trojvrstvy $\text{MoS}_2/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ jsou vyšší než vlnočty G' pásů pro vrstvy grafenu dvojvrstvy $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ ležící jen na Si/SiO_2 substrátu. To znamená, že napětí je na vrstvách grafenu ležících na MoS_2 vyšší. Z toho lze usuzovat, že interakce grafenu s MoS_2 je silnější než s SiO_2 . S rostoucím napětím se síla této interakce nemění. Zároveň se ale mění v závislosti na potenciálu podobně jako napětí ve vrstvách na SiO_2 .



Obr. 24: Závislost vlnočtu módu G' pro grafen tvořený ^{13}C (a) a ^{12}C (b) v trojvrstvě $\text{MoS}_2/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ a dvojvrstvě $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ na vloženém napětí.

Obr. 25 znázorňuje závislost rozdílů frekvencí G pásů grafenu horní (^{12}C) a spodní vrstvy (^{13}C) na vloženém napětí v trojvrstvě $\text{MoS}_2/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ a dvojvrstvě $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$. Z grafu je patrné, že se frekvence pásů G grafenu vyvíjí podobně bez ohledu na to, zda se jedná o spodní nebo svrchní vrstvu, což ukazuje na stejnou míru dopování obou vrstev.



Obr. 25: Závislost rozdílů frekvencí G pásů grafenu horní (^{12}C) a spodní vrstvy (^{13}C) na vloženém napětí v trojvrstvě $\text{MoS}_2/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ a dvojvrstvě $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$.

5. Závěr

Vločky MoS_2 byly připraveny pomocí mechanické exfoliace. Následně byly charakterizovány pomocí optické mikroskopie, AFM a Ramanovy spektroskopie.

Počet vrstev jednotlivých vloček byl určen pomocí AFM měření, která byla provedena na více než třiceti vzorcích a byly identifikovány 1, 2, 3 a 4L MoS_2 . Počet vrstev byl dále potvrzen pomocí Ramanovy spektroskopie při použití excitační vlnové délky 514 nm. S klesajícím počtem vrstev byl pozorován modrý posun pásu E_{2g}^1 a červený posun A_{1g} .

Na vločkách MoS_2 o 1–4L byla měřena Ramanova spektra s excitačním laserem 633 nm. S rostoucím počtem vrstev byl pozorován růst vzájemné vzdálenosti center pásů E_{2g}^1 a A_{1g} a poměr ploch pod pásy „c“ a E_{2g}^1 .

Dále byla změřena Ramanova spektra 2L a 3L MoS_2 s excitačními vlnovými délkami 488 nm, 514 nm, 532 nm, 568 nm a 633 nm. Při měření bylo pozorováno zvýšení amplitudy $2LA(M)$ módu, a A_{1g} pásu vzhledem k amplitudě E_{2g}^1 pásu s rostoucí vlnovou délkou. Ve spektru byly pozorovány dva fotoluminiscenční přechody A a B. Amplituda fotoluminiscenčního přechodu B byla vyšší ve 3L než ve 2L MoS_2 . Poměr amplitud se výrazně neměnil s měnící se vlnovou délkou excitačního laseru. Energie excitonů A a B byla pro 2L a 3L přibližně stejná.

Ke studiu interakce MoS_2 s grafenem byla zhotovena spektroelektrochemická cela a provedeno měření Ramanovských spekter při vloženém napětí 0,0 V – 0,9 V na trojvrstvě $\text{MoS}_2/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ a dvojvrstvě $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$. Dopování se ve spektru MoS_2 projevilo poklesem amplitudy pásů E' a A_1' . Ve spektru grafenu byl pozorován větší posun módů G grafenu ^{12}C a ^{13}C na trojvrstvě $\text{MoS}_2/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ než na dvojvrstvě $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$. Grafen je více dopovaný na MoS_2 než na SiO_2 . Vlnočty pásů G' pocházejících od vrstev grafenu z trojvrstvy $\text{MoS}_2/^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ byly vyšší než vlnočty G' pásů pro vrstvy grafenu dvojvrstvy $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ ležící na Si/ SiO_2 substrátu.

Seznam použité literatury

- [1] Hai Li, Gang Lu, Zongyou Yin, Qiyuan He, Hong Li, Qing Zhang, and Hua Zhang, “Optical Identification of Single- and Few-Layer MoS₂ Sheets,” *Small*, vol. 8, no. 5, pp. 682–686, 2012.
- [2] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Raman spectroscopy in graphene,” *Phys. Reports*, vol. 473, pp. 51–87, 2009.
- [3] Xiao Huang, Zhiyuan Zeng, and Hua Zhang, “Metal dichalcogenide nanosheets: preparation, properties and applications,” *Chem Soc Rev*, vol. 42, pp. 1934–1946, 2013.
- [4] H. S. S. Ramakrishna Matte, A. Gomathi, Arun K. Manna, Dattatray J. Late, Ranjan Datta, Swapan K. Pati, and C. N. R. Rao, “MoS₂ and WS₂ Analogues of Graphene,” *Angew Chem*, vol. 122, pp. 4153–4156, 2010.
- [5] X. Zhang, W. P. Han, J. B. Wu, S. Milana, Y. Lu, Q. Q. Li, A. C. Ferrari, and P. H. Tan, “Raman spectroscopy of shear and layer breathing modes in multilayer MoS₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 115413, pp. 1–8, 2013.
- [6] Charles Kittel, “Fonony I. Kmity mřížky,” in *Úvod do fyziky pevných látek*, Praha: Academia, 1985, pp. 119–136.
- [7] A.K.M. Newaz, D. Prasai, J.I. Ziegler, D. Caudel, S. Robinson, R.F. Haglund Jr., and K.I. Bolotin, “Electrical control of optical properties of monolayer MoS₂,” *Solid State Commun.*, vol. 155, pp. 49–52, 2013.
- [8] Eugene S. Kadantsev and Pawel Hawrylak, “Electronic structure of a single MoS₂ monolayer,” *Solid State Commun.*, vol. 152, pp. 909–913, 2012.
- [9] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, and Tony F. Heinz, “Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor,” *Physical Review Letters*, vol. 105, p. 136805 1–4, 2010.
- [10] Andrea Splendiani, Liang Sun, Yuanbo Zhang, Tianshu Li, Jonghwan Kim, Chi-Yung Chim, Giulia Galli, and Feng Wang, “Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂,” *Nano Lett*, vol. 10, pp. 1271–1275, 2010.
- [11] H. Terrones, E. Del Corro, S. Feng, J. M. Poumirol, D. Rhodes, D. Smirnov, N. R. Pradhan, Z. Lin, M. A. T. Nguyen, A. L. Elías, T. E. Mallouk, L. Balicas, M. A. Pimenta, and M. Terrones, “New First Order Raman-active Modes in Few Layered Transition Metal Dichalcogenides,” *Scientific Reports*, vol. 4, no. 4215, pp. 1–9, 2014.

- [12] Changgu Lee, Hugen Yan, Louis E. Brus, Tony F. Heinz, James Hone, and Sunmin Ryu, “Anomalous Lattice Vibrations of Single- and Few-Layer MoS₂,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 5, pp. 2695–2700, 2010.
- [13] Song-Lin Li, Hisao Miyazaki, Haisheng Song, Hiromi Kuramochi, Shu Nakaharai, and Kazuhito Tsukagoshi, “Quantitative Raman Spectrum and Reliable Thickness Identification for Atomic Layers on Insulating Substrates,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 8, pp. 7381–7388, 2012.
- [14] Biswanath Chakraborty, H. S. S. Ramakrishna Matte, A. K. Sooda, and C. N. R. Rao, “Layer-dependent resonant Raman scattering of a few layer MoS₂,” *J Raman Spectrosc*, vol. 44, pp. 92–96, 2013.
- [15] S. Najmaei, Z. Liu, P. M. Ajayan, and J. Lou, “Thermal effects on the characteristic Raman spectrum of molybdenum disulfide (MoS₂) of varying thicknesses,” *Appl Phys Lett*, vol. 100, no. 013106, 2012.
- [16] Sunita Dey, H. S. S. Ramakrishna Matte, Sharmila N. Shirodkar, Umesh V. Waghmare, and C. N. R. Rao, “Charge-Transfer Interaction between Few-Layer MoS₂ and Tetrathiafulvalene,” *Chem Asian J*, no. 8, pp. 1780–1784, 2013.
- [17] A. Molina-Sánchez and L. Wirtz, “Phonons in single-layer and few-layer MoS₂ and WS₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 155413, pp. 1–8, 2011.
- [18] Yi-Hsien Lee, Xin-Quan Zhang, Wenjing Zhang, Mu-Tung Chang, Cheng-Te Lin, Kai-Di Chang, Ya-Chu Yu, Jacob Tse-Wei Wang, Chia-Seng Chang, Lain-Jong Li, and Tsung-Wu Lin, “Synthesis of Large-Area MoS₂ Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition,” *Adv Mater*, vol. 24, pp. 2320–2325, 2012.
- [19] A. K. Geim, “Graphene: Status and Prospects,” *Science*, vol. 324, pp. 1530–1534, 2009.
- [20] Michele Lazzeri, Claudio Attaccalite, Ludger Wirtz, and Francesco Mauri, “Impact of the electron-electron correlation on phonon dispersion: Failure of LDA and GGA DFT functionals in graphene and graphite,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 081406(R), 2008.
- [21] Congqin Miao, Churan Zheng, Owen Liang, and Ya-Hong Xie, “Chemical Vapor Deposition of Graphene Chemical Vapor Deposition of Graphene, Physics and Applications of Graphene - Experiments,” *InTech*, pp. 37–54, 2011.
- [22] M. Kalbáč, A. Reina-Cecco, H. Farhat, J. Kong, L. Kavan, and M. S. Dresselhaus, “The Influence of Strong Electron and Hole Doping on the Raman Intensity of Chemical Vapor-Deposition Graphene,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 10, pp. 6055–6063, 2010.

- [23] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, and A. K. Sood, "Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, pp. 210–215, 2008.
- [24] M. Kalbáč, H. Farhat, J. Kong, P. Janda, L. Kavan, and M. S. Dresselhaus, "Raman Spectroscopy and in Situ Raman Spectroelectrochemistry of Bilayer $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ Graphene," *Nano Lett*, vol. 11, pp. 1957–1963, 2011.
- [25] B. Sachs, L. Britnell, T. O. Wehling, A. Eckmann, R. Jalil, B. D. Belle, A. I. Lichtenstein, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov, "Doping Mechanisms in Graphene-MoS₂ Hybrids," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 251607, pp. 1–6, 2013.
- [26] Satyaprakash Sahoo, Anand P.S. Gaur, Majid Ahmadi, Maxime J-F Guinel, and Ram S. Katiyar, "Temperature Dependent Raman Studies and Thermal Conductivity of Few Layer MoS₂," *J Phys Chem C*, vol. 117, p. 9042–9047, 2013.

Seznam zkratek

TO	transversální optická větev
LO	longitudinální optická větev
TA	transversální akustická větev
LA	longitudinální akustická větev
MoS ₂ / ¹² C/ ¹³ C	vrstva MoS ₂ grafen ¹² C grafen ¹³ C
¹² C/ ¹³ C	grafen ¹² C grafen ¹³ C
1L	monovrstva, (<i>1-layer</i>)
<i>n</i> L	multivrstva, kde <i>n</i> značí počet vrstev
ML	multivrstva (<i>multi-layer</i>), počet vrstev nebyl měřen
FET	<i>field effect tranzistor</i>
E_g	energie přímého přechodu v zakázaném pásu, [eV]
E_g'	energie nepřímého přechodu v zakázaném pásu, [eV]
FWHM	šířka módu v polovině jeho maximální amplitudy, (<i>full width half maximum</i>)
DR proces	proces dvojité rezonance, (<i>double resonance process</i>)
DOS	hustota stavů, (<i>density of states</i>)
CVD	chemická depozice z plynné fáze, (<i>chemical vapor deposition</i>)
PMMA	poly(methylmethakrylát)
E_F	Fermiho hladina, Fermiho energie
CT	přenos náboje, (<i>charge transfer</i>)
E	energie, [J]
h	Planckova konstanta, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s
c	rychlost světla ve vakuu, $c = 299792458$ m·s ⁻¹
$\tilde{\nu}$	vlnčet, [cm ⁻¹]